P. P. Debye
Office - Peters

Physikalische Zeitschrift

begründet von E. Riecke und H. Th. Simon

vereinigt mit dem

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

begründet von Johannes Stark

Herausgeber:

Prof. Dr. **P. Debye**, Prof. Dr. **F. Harms** und Prof. Dr. **R. Seeliger**

Die Physikalische Zeitschrift erscheint monatlich zweimal im Umfange von drei bis vier Bogen und wird vierteljährlich für Goldmark 11.— postfrei geliefert. Für das Ausland beträgt der Preis $ 3.— vierteljährlich. Für die Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft im Inland Goldmark 9.—, im Ausland $ 2.60. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung sowie die Verlagsbuchhandlung entgegen. Anzeigen werden für die einmal gespaltene Millimeterzeile mit Goldmark —.35, Beilagen mit Goldmark 60.— berechnet.

Alle Manuskripte und darauf bezügliche Zuschriften sind an Prof. Dr. F. Harms, Würzburg, Bismarckstr. 1, zu senden, mit Ausnahme der zusammenfassenden Berichte, deren Redaktion Prof. Dr. R. Seeliger, Greifswald, Loitzerstr. 43, führt. Büchersendungen und Anzeigen-Aufträge direkt an den Verlag.

No. 24. Ausgegeben am 15. Dezember 1926. 27. Jahrgang.

No. 724. Printed in Germany.

INHALT:

Originalmitteilungen:

A. Hagenbach, Die neue physikalische Anstalt der Universität Basel. S. 811—816.

F. Seidl, Neue Beobachtungen am selbsttönenden Kristall. S. 816—819.

H. Kohn u. H. Jakob, Über das Intensitätsverhältnis der Hauptseriendubletts der Alkalimetalle. S. 819—825.

P. Rehbinder, Über die Wärme der Schichtbildung an der Grenzfläche von Lösungen. S. 825—829.

R. Forster, Das Raumgitter von Permalloy. S. 829—830.

K. Przibram, Ein einfacher Vorlesungsversuch zur inneren Reibung der Gase. S. 830.

K. Wolf, Nachtrag zur Arbeit „Über die Druckabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten einiger Gase und Dämpfe bei niederen Drucken". S. 830.

Vorträge und Diskussionen von der 89. Versammlung Deutscher Naturforscher und Ärzte in Düsseldorf:

A. Smekal, Über spontane „strahlungslose" Quantenvorgänge. S. 831—833.

K. Lichtenecker, Die Theorie des Mischkörpers und die logarithmische Mischungsregel. S. 833—837.

A. Smekal, Zur Molekulartheorie der Festigkeit und der Verfestigung. S. 837—844

H. Stintzing, Die Fehlerquellen der quantitativen chemischen Analyse durch Röntgenemissionsspektra. S. 844—853.

C. Füchtbauer und H. Meier, Über das Intensitätsverhältnis der Hauptseriendubletts von Alkalimetallen. S. 853—856.

P. Pringsheim, Das Absorptionsspektrum des festen Benzols bei —180°. S. 856—859.

F. Ehrenhaft, Das mikromagnetische Feld. S. 859—869.

H. Ebert, Über Feuchtigkeitsmessungen. S. 869—870.

Zusammenfassende Berichte:

E. Lau, Über die Intensitätsverteilung von Absorptionslinien unter Berücksichtigung der Messungen mit dem Interferometer. S. 870—873.

Besprechungen:

J. Eggert, Lehrbuch der physikalischen Chemie in elementarer Darstellung. S. 873—874.

H. Kayser, Tabelle der Hauptlinien der Linienspektren aller Elemente. S. 874.

Ergänzungen zum Vorlesungsverzeichnis für das Wintersemester 1926/27. S. 874.

Berichtigung. S. 874.

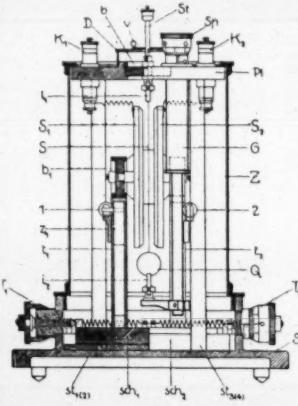
Personalien. S. 874.

VERLAG VON S. HIRZEL IN LEIPZIG

Mit je einer Beilage betreffend Mitteilungen aus den Gebieten der Naturwissenschaften und der Technik, 12. Heft, und von S. Hirzel in Leipzig, betreffend: Eggert, Lehrbuch der Physikalischen Chemie.

Phys.-mech. Institut von Prof. Dr. M. Th. Edelmann & Sohn,

München.



Saiten-Elektrometer

nach Lutz-Edelmann (neue Form).

C. W. Lutz, Physik. Zeitschrift, 24. Jahrgang. 1923. Seite 166—170.

Katalog 30, Spezialliste No. 32 über Saitengalvanometer und Registrierapparate, Spezialliste No. 31 über einfache Präzisionsschulapparate gratis und franko.

Wissenschaftliche Optik

aus

Kalkspat
Quarz
Flußspat
Gips u. Glimmer
Steinsalz
Glas

B. Halle Nachfl.
Optische Werkstätten
Berlin-Steglitz.

Überragend

sind unsere überall bekannten

aschefreien Filter Nr. 589 u. 590.

Mit unseren

Rundfiltern
Faltenfiltern
Extraktionshülsen
Filtrirpapieren in Bogen

bilden sie unentbehrliche Hilfsmittel für jedes Laboratorium.

Unsere Preisliste, ein Wegweiser für jeden Interessenten, versenden wir kostenfrei.

Carl Schleicher & Schüll
DÜREN, Rheinl.

PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

No. 24. 15. Dezember 1926. Redaktionsschluß für No. 2 am 5. Januar 1927. 27. Jahrgang.

INHALT:

Originalmitteilungen:

Aug. Hagenbach, Die neue physikalische Anstalt der Universität Basel. S. 811.

F. Seidl, Neue Beobachtungen am selbsttönenden Kristall. S. 816.

H. Kohn u. H. Jakob, Über das Intensitätsverhältnis der Hauptseriendubletts der Alkalimetalle. S. 819.

P. Rehbinder, Über die Wärme der Schichtbildung an der Grenzfläche von Lösungen. S. 825.

R. Forster, Des Raumgitter von Permalloy. S. 829.

K. Przibram, Ein einfacher Vorlesungsversuch zur inneren Reibung der Gase. S. 830.

K. Wolf, Nachtrag zur Arbeit „Über d. Druckabhängigkeit d. Dielektrizitätskonstant. einig. Gase u. Dämpfe bei niederen Drucken". S. 830.

Vorträge und Diskussionen von der 89. Versammlung Deutscher Naturforscher und Ärzte in Düsseldorf:

A. Smekal, Über spontane „strahlungslose" Quantenvorgänge. S. 831.

K. Lichtenecker, Die Theorie des Mischkörpers und die logarithmische Mischungsregel. S. 833.

A. Smekal, Zur Molekulartheorie der Festigkeit und der Verfestigung. S. 837.

H. Stintzing, Die Fehlerquellen der quantitativen chemischen Analyse durch Röntgenemissionsspektra. S. 844.

Chr. Füchtbauer u. H. Meier, Über das Intensitätsverhältnis der Hauptseriendubletts von Alkalimetallen. S. 853.

P. Pringsheim, Das Absorptionsspektrum des festen Benzols bei — 180°. S. 856.

F. Ehrenhaft, Das mikromagnetische Feld. S. 859.

H. Ebert, Über Feuchtigkeitsmessungen. S. 869.

Zusammenfassende Berichte:

E. Lau, Über die Intensitätsverteilung von Absorptionslinien unter Berücksichtigung der Messungen mit dem Interferometer. S. 870.

Besprechungen:

J. Eggert, Lehrbuch der physikalischen Chemie in elementarer Darstellung. S. 873.

H. Kayser, Tabellen der Hauptlinien der Linienspektren aller Elemente. S. 874.

Ergänzungen zum Vorlesungsverzeichnis für das Wintersemester 1926/27. S. 874.

Berichtigung. S. 874.

Personalien. S. 874.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Die neue physikalische Anstalt der Universität Basel.

Von Aug. Hagenbach.

Am 7. März 1926 wurde die neue physikalische Anstalt der Universität Basel in Gegenwart der Behörden der Stadt, der Universitätsangehörigen und der Freunde der Physik feierlich eröffnet und von seiten der Regierung der Universität übergeben. Der Bau begann 1922, nachdem am 3. März 1922 vom Großen Rat der Baukredit für ein Physikgebäude bestehend aus einer physikalischen und physikalisch-chemischen Anstalt bewilligt worden war. Das Gebäude liegt Klingelbergstraße 82 und ist 200 m von der nächsten Tramlinie entfernt. Im Quartier liegen nur Wechselstromkabel, so daß die elektrischen Störungen erträglich sind. Die Pläne sind von Herrn Hochbauinspektor Hünerwadel am Baudepartement entworfen und ausgeführt worden. Auch der Bau wurde von ihm geleitet. Die elektrischen Einrichtungen sind von den Firmen Brown-Boveri & Co. in Baden und Klingelfuß & Co. Basel ausgeführt worden.

Im folgenden soll kurz über die Einteilung und die Inneneinrichtung des physikalischen Teils des Gebäudes berichtet werden. Die Gesamtansicht des Gebäudes kommt in Fig. 1 zur Geltung, wobei zu bemerken ist, daß der linke Teil des Gebäudes bis zum rechten Turm der Physik, der rechte Teil der physikalischen Chemie zugeteilt ist. Die Länge des Gebäudes, soweit es der Physik dient, beträgt 63 m. Die beigegebenen Pläne der drei Stockwerke und des Kellergeschosses lassen die Einteilung am einfachsten erkennen.

Allgemeines. Der Unterbau, das Kellergeschoß, ist in Beton ohne Eisen ausgeführt, der Oberbau aus Backstein, die Steinhauerarbeiten im Innern aus Naturstein und außen aus Kunststein. Die Böden sind aus Beton zwischen Eisenträgern in relativ kleinen Abständen konstruiert. Von der Eisenkonstruktion ist man abgegangen bei dem Boden des großen Hörsaals und den des ersten und zweiten Stockwerkes nach Norden, wobei die Eisenträger durch Holzbalken ersetzt sind, um einigermaßen von den magnetischen Störungen frei zu sein. Die Fußbodenbelage sind auf den Betonböden entweder Linoleum auf Massivdecken in Räumen, in denen mit Quecksilber gearbeitet wird, z. B. im ganzen Praktikum, oder Asphaltparkett auf Massivdecken. Über den Holzböden ist Eichenparkett auf Blindböden gelegt, während der Maschinenraum einen Boden mit Plattenbelag hat. Die Warmwasserpumpen-Heizung mit zwei Kesseln bedient die beiden Institute gemeinsam. Die Temperaturen werden mit Fernthermometern kontrolliert. Die Verdunklungseinrichtungen in den Hörsälen und fast allen Laboratorien sind

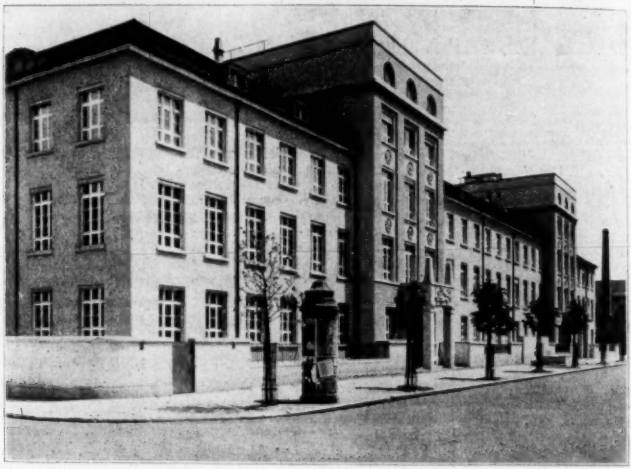


Fig. 1.

Rolläden, die in Nuten laufen und das Licht vollständig abhalten. Die Fenster sind mit Ausnahme der Gänge mit doppelter Verglasung, der Höhe nach dreiteilig, wovon der untere Teil (55 cm hoch) verschlossen bleibt, während der

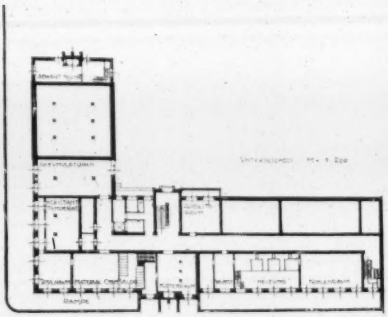


Fig. 2.

mittlere als Flügel und der obere als Klappe geöffnet werden können. Es können somit Tische mit Apparaten an die Fenster gestellt werden, ohne ein Öffnen zu verunmöglichen. Das Sonnenlicht wird durch äußere, verstellbare Storen abgehalten. In manchen Laboratorien sind an den Wänden Laufleisten mit einer oberen Nute zum Einhängen oder Anschrauben von Gegenständen geführt; kleine Tische für Fernrohre können einfach eingehängt werden. Außerdem sind in allen Laboratorien Wandkonsolen aus Holz oder sog. belgischem Granit (Marmor) zur Aufnahme von Galvanometern eingelassen.

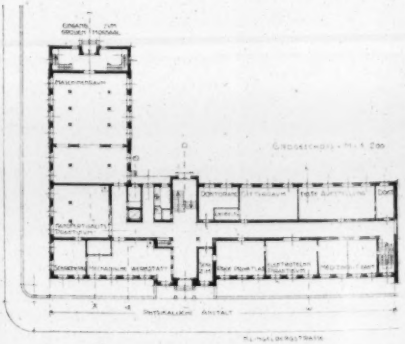


Fig. 3.

Das Kellergeschoß ist nur teilweise ausgehoben. Es enthält Heizung, Akkumulatoren und einen Raum für konstante Temperatur, der nach allen Seiten durch Doppelwände thermisch gut isoliert ist.

Im Erdgeschoß liegt unter dem großen Hörsaal im Seitenflügel der Maschinenraum mit angeschlossenem Schaltraum. Alle Maschinen sind auf Schwingungsdämpfern, Korkplatten

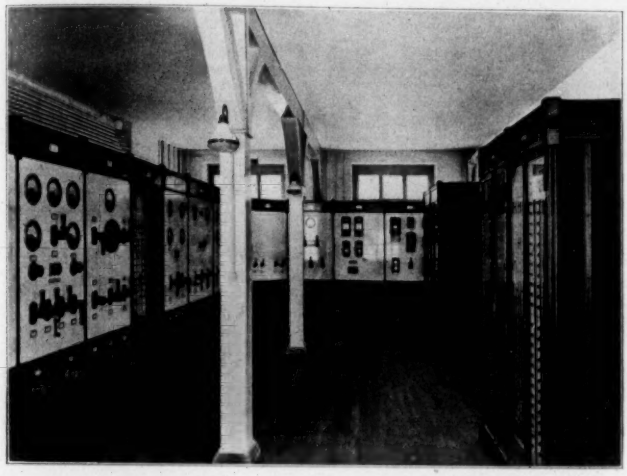


Fig. 4.

oder Trichopièce (Haarkuchen) montiert, um die Erschütterungen zurückzuhalten. Von elektrischen Generatoren seien erwähnt ein Doppelaggregat für zweimal 3000 Volt Gleichstrom parallel oder hintereinander schaltbar für 6 Kilowatt, ferner ein Aggregat, um Wechselstrom (Drehstrom) von Spannungen von 20—250 Volt und Frequenz von 10—90 unabhängig voneinander zu erzeugen, unter Zuhilfenahme eines Autotransformators, wobei Stromstärken bis 80 Ampère entnommen werden können. Die Maschinen sind alle so ausgeführt, daß die Anker- und Feldströme zu Übungszwecken einzeln meßbar sind. Die Schalttafel ist in dem am Handfertigkeitspraktikum anlehnenden Raum untergebracht (vgl. Fig. 3). Von dort werden die Ströme nach dem Hauptlinienwähler geleitet (auf Fig. 4 rechts in zwei Hälften geteilt und in verschließbaren Schränken eingeschlossen zu sehen). Alle Zuführungen von den Schalttafeln zu den Maschinen sind im Maschinenraum in Schächten geführt, die jederzeit begangen werden können. Im Schaltraum liegen die Kabel in einem Hohlboden und sind durch Öffnungen auch leicht zugänglich. Der Hohlboden wurde dadurch gewonnen, daß der Fußboden im Schaltraum um eine Stufe gehoben wurde. Vom Hauptlinienwähler gehen die Wahlleitungen nach den verschiedenen Etagen auf Sekundärlinienwähler, von wo wiederum durch Stecker die Verbindungen mit den Leitungen der einzelnen Laboratorien gemacht werden können. Man kann somit auf jede Leitung jede beliebige Stromquelle schalten. Auf allen Linienwählern sind die von den Elektrizitätsquellen stammenden Leitungen auf horizontalen hinter der Marmortafel liegenden Schienen geführt, während die abgehenden an vertikalen, vorn sichtbaren Schienen liegen. Die Verbindungen der gekreuzten Schienen werden durch Stecker mit Druckeinrichtung hergestellt.

In den Laboratorien sind die ankommenden Leitungen mit Schaltern versehen. Das gleiche Prinzip der Stromführung ist auch an den Experimentiertischen in den beiden Hörsälen angewendet. In Fig. 5 kann man an der Vorderwand des Experimentiertisches die Verteilungstafel sehen.

Von einer Vakuumpumpe und einem dreistufigen Luftkompressor bis 200 Atmosphären geliefert von der Firma Burckhardt in Basel gehen Leitungen nach den Hörsälen und einigen Laboratorien. Für Druckversuche bis 150000 kg steht eine Amslersche hydraulische Presse mit elektrischem Antrieb zur Verfügung. Auch die Akkumulatorenbatterien werden im allgemeinen über die Linienwähler bedient, nur nach den Hörsälen und dem Laboratorium des Vorstehers sind sie direkt geführt. Von einer 12 Volt Batterie laufen 7 Drähte direkt in Hörsäle und einige Laboratorien zu Meßzwecken. Ferner sind alle Laboratorien mit Gleichstrom von 2mal 220 Volt (Dreileitersystem), im Maschinenraum erzeugt, versehen und mit städtischem Wechselstrom Vierleiter (Nulleiter und Drehstrom von 110 Volt oder

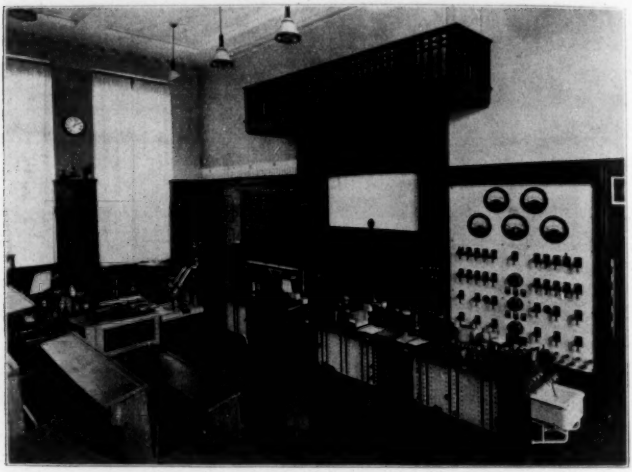


Fig. 5.

220 umstellbar gegen Nulleiter mit einem Transformator von 500 Volt herunter transformiert.

Der anschließende Raum für das Handfertigkeitspraktikum dient den Studierenden als Werkstatt. Hier ist auch der Telephonautomat für das Institut untergebracht. Unmittelbar neben dem Haupteingang ist die mechanische Werkstatt mit anschließender Schreinerei, beide mit den nötigen Bänken und Maschinen versehen. Auf der anderen Seite des Eingangs schließt sich die Abteilung für angewandte Physik und Versuchsradiostation mit Dozentenzimmer, Privatlaboratorium und Praktikantenraum an. Dann folgen zwei mit experimentellen Einrichtungen versehene Räume für den Vertreter der theoretischen Physik (im Plan als Medizinerpraktikum bezeichnet; diese sind nachträglich mit den zwei Zimmern neben der Treppe im II. Stock vertauscht worden). Gegen Norden sind die beiden Räume mit Gitteraufstellungen durch eine von beiden Seiten begehbare Dunkelkammer verbunden. Im kleineren Raum (im Plan als Doktorandenzimmer bezeichnet) ist ein Dreimetergitter auf dem mit Betonrippen versteiften Fußboden montiert. Im großen Raum ist das 6,3 m-Gitter auf einem Betonklotz von 1 m Dicke, der auf Sand ruht und vom Haus vollkommen isoliert ist, aufgestellt. Die beiden Pfeiler für das Gitter und die Kamera sind mit dem in der Mitte liegenden Pfeiler, der den Drehpunkt für den den Spalt tragenden Arm bildet, durch Betonrippen verbunden. Ein Halbkreis aus Beton trägt eine aus Winkeleisen gekrümmte Schiene, die als Fahrbahn für den Gittertisch dient. Sie wurde von der Firma Brown Boveri gebogen, sorgfältig abgedreht und der Anstalt als Geschenk vermacht. Die verbindende photographische Dunkelkammer hat wie auch die andern des Instituts auf beiden Seiten Doppeltüren, so daß sie während des Gebrauchs zugänglich sind. Der große Gitterraum besitzt einen schwebenden Fußboden, der in keinerlei Verbindung mit der Gitteraufstellung steht und die nötigen Nebenapparate tragen kann. Der große Raum daneben dient für stabile Aufstellungen. Zwei große Betonklötze von 1 m Dicke und 4 mal 6 m Fläche dienen als Unterlage für eine Anzahl fester Tische mit Platten aus belgischem Granit. Auch hier besteht keinerlei mechanische Verbindung zwischen den Betonklötzen und dem Haus, außer durch den gewachsenen Boden. Auf diese Weise hoffen wir von Erschütterungen im Gebäude frei zu sein; inwieweit die im Boden tiefer laufenden Erschütterungen von auswärts störend wirken, muß die Zukunft lehren. Der schwebende Boden hat noch mehrere Öffnungen durch die Tische oder Apparate, auf die Betonklötze gestellt werden können. Auch der kleine Raum daneben ist mit derselben Einrichtung versehen.

Im I. Stock ist der ganze Vorlesungsunterricht untergebracht. Ein Hörsaal mit rund 200 Sitzplätzen im Seitenflügel hat den Zugang direkt von außen, so daß die Hörer nicht durch

das Institut zu gehen brauchen. Ein kleiner Hörsaal von 60 Sitzplätzen wird durch die Institutstreppe erreicht. Beide Hörsäle sind durch die Vorbereitungszimmer und die Sammlung miteinander verbunden, so daß die Apparate nach beiden Hörsälen gefahren werden können. Im großen Hörsaal sind hinter dem Vortragenden 2 Wandtafeln mit mechanischem Antrieb und

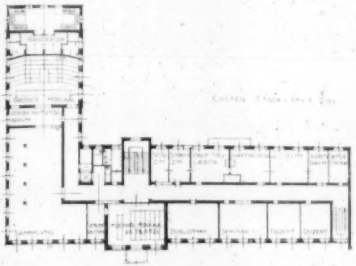


Fig. 6.

2 Projektionsschirmen, einer mit metallischer und einer mit weißer Reflexion montiert. Schreibtafeln wie Projektionsschirme kann man nach oben verschwinden lassen und man gewinnt nach Öffnen einer Türe freien Durchgang und Durchsicht nach dem Sammlungsraum. Rechts der Wandtafel liegt die Schalttafel. Drei verschieden dimensionierte Widerstände lassen sich einzeln oder gemeinsam in jeden beliebigen Stromkreis einschalten, ebenso die über dem Schaltbrett liegenden Volt- und Ampèremeter. Der Experimentiertisch hat oben eine glatte Fläche ohne jegliche Überragung. Anschlüsse für Gas, Steckkontakte für Licht sind vorn und hinten angebracht. Vakuum- und Druckluftleitungen, mit Manometern versehen, sind an einem Ende des Tisches angebracht. Wasserbecken mit je drei Hähnen versehen sind an beiden Enden des Tisches angelegt und eine verschließbare Wanne ist im Tisch eingelassen. Die Mitte des Tisches kann herausgenommen werden, entweder um freien Durchgang zu haben, oder um große Apparate auf einer unten eingesetzten Steinplatte zentral aufzustellen. Die Verdunklung geschieht geräuschlos durch drei steuerbare Motoren, wovon einer für das eine Fenster mit vorgebauter Terrasse gegen die Sonnenseite verwendet ist. Die Beleuchtung kann weitgehend variiert werden, und bei Projektionen vom Vortragenden oder vom Epidiaskop aus im ganzen gelöscht werden. In allen Beleuchtungskörpern sind rote Lampen einschaltbar für schwache Beleuchtung. Die Sitzreihen sind stark ansteigend, so daß man von jedem Platz aus den Tisch sehen kann. In der Mitte gegenüber den Projektionschirmen befindet sich ein Epidiaskop und eine Zeiss'sche optische Bank. Links von den Wandtafeln liegt noch eine weiße Projektionswand, vor die bewegliche Tafeln geschoben werden können. Die Abnahme der elektrischen Ströme geschieht von Doppelklemmen auf der

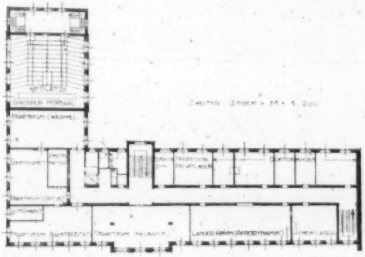


Fig. 7.

Vorder- oder Hinterseite des Tisches, indem nämlich von jeder Klemme eine Schiene im Tisch zu einer entsprechenden Klemme nach hinten geführt ist. Der schon früher erwähnte Linienwähler auf der Vorderseite des Tisches ist durch Schiebetüren aus Glas geschützt.

Der kleine Hörsaal ist im wesentlichen mit denselben experimentellen Einrichtungen versehen, nur etwas einfacher gehalten.

Anschließend an den kleinen Hörsaal findet man die Bibliothek, daneben den als Seminar bezeichneten Raum. Er dient für die theoretischen Vorlesungen und kann von den Doktoranden benützt werden bei der Ausführung graphischer Methoden und schriftlicher Arbeiten. Er wird später als Erweiterung der Bibliothek dienen. Dann folgen 2 Laboratorien von Dozenten. Auf der Nordseite liegen Sprechzimmer und Laboratorium des Vorstehers, ein Laboratorium für spektroskopische Untersuchungen und ein Raum für Assistenten. Die nächsten beiden Zimmer enthalten die Sendestation der drahtlosen Telegraphie und stehen in Verbindung mit der Antenne, die zwischen zwei 40 m hohen äußeren Türmen gespannt ist.

Der II. Stock enthält eine Anzahl Laboratorien für selbständig Arbeitende (Doktoranden) und 2 Räume für das Medizinerpraktikum gegen Norden gelegen. Das Medizinerpraktikum (die beiden ersten Räume neben der Treppe) ist mit Röntgeneinrichtung, Diathermieapparat, Saccharimeter usw. versehen, also mit Apparaten, mit denen die Ärzte später in der Praxis zu tun haben.

Eines der schmalen Laboratorien mit Blei austapeziert dient der Röntgenspektroskopie und ist durch eine Querwand mit eingesetzten Bleiglasfenstern unterteilt, so daß der Beobachter gegen Röntgenstrahlen geschützt ist. Das Anfängerpraktikum besteht aus 4 Räumen, wovon der Raum der Optik in Teilräume zerlegt ist, zum Teil durch bewegliche Vorhänge, so daß die Praktikanten sich nicht gegenseitig stören. Auch ist der Raum für elektrische Methoden mit Telephoneinstellung abgetrennt.

Dann ist noch zu erwähnen der sog. lange Raum für Untersuchungen, bei denen eine Längenausdehnung (Aerodynamik) notwendig ist. Die chemischen Arbeiten können in dem daneben liegenden Raum ausgeführt werden, er enthält unter anderen einen Kühlschrank, in dem die im Praktikum notwendigen Eismengen hergestellt werden können. Ein Lift, der auch zum Transport der schwersten Apparate benützt werden kann, verbindet die Stockwerke miteinander. Neben dem Lift ist ein turmartiger Raum von 15 m Höhe verwendbar.

Im Dach ist ein photographisches Atelier gegen Norden zu Reproduktions- und Vergrößerungszwecken verbunden mit Dunkelkammer eingebaut.

Über dem großen Hörsaal ist eine Wohnung für den Abwart bestehend aus 5 Zimmern, Küche und Badezimmer eingerichtet.

Die Kosten des ganzen Gebäudes, das die physikalische Chemie, die Physik und über der Physik die Gerichtliche Medizin birgt, betrugen rund 3 Millionen Franken. Die Stadt Basel, die durch den Großen Rat die Summe bewilligt hat, verdient für diese große Tat den Dank der Universität.

(Eingegangen 22. Oktober 1926.)

Neue Beobachtungen am selbsttönenden Kristall.

Von Franziska Seidl.

Nachdem die von mir angekündigten[1] Untersuchungen „Über das Verhalten des selbsttönenden und schwingenden Kristalles in verschiedenen Gasen und bei verschiedenen Gasdrucken“ noch einige Zeit in Anspruch nehmen werden, möchte ich vorerst über Beobachtungen anderer Art berichten.

Für die Beobachtungen, welche bisher über den selbsttönenden Kristall gemacht wurden, kam die Schaltung in Betracht, wie sie bereits von Lossew für den Kristall als Schwingungserzeuger verwendet wurde. Kristall und Gegenelektrode werden einem Schwingungskreis parallel gelegt. Um die Schwingungen vom Gleichstromkreis fernzuhalten, wird in denselben eine Drosselspule eingeschaltet und auf diese Weise Dämpfungen im Schwingungskreise nach Möglichkeit zu vermeiden gesucht.

Zur Aufnahme der statischen Charakteristik wurde von mir die Schaltung (Fig. 1) verwendet.

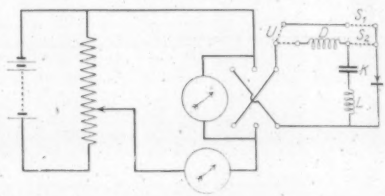


Fig. 1.

Durch den Umschalter U und die Schalter S_1 und S_2 bestehen drei Schaltungsmöglichkeiten.

1. Schwingungskreis parallel zum Kristall mit vorgeschalteter Drossel.
2. Schwingungskreis parallel zum Kristall ohne Drossel.
3. Kristall ohne Schwingungskreis und ohne Drossel.

Zwecks Aufnahme der vollständigen Charakteristik wurde auch ein Kommutator in den Stromkreis gelegt. Die Aufnahme erfolgte in der Weise, daß zunächst der Kristall zum Tönen gebracht und hernach Schwingungskreis und Drossel abgeschaltet wurden. Zur Kontrolle, ob die Einstellung während der Aufnahme erhalten blieb, wurden am Ende der Messung wieder Drossel und Schwingungskreis zugeschaltet. In Fig. 2 ist eine solche Aufnahme wiedergegeben.

Die Aufeinanderfolge der Punkte bei Spannungssteigerung und Erniedrigung ist durch den Pfeil im Verlauf der Kurve angedeutet. Da es nicht möglich ist, die Spannung an der Kontaktstelle allein zu messen, sondern stets ein Spannungsabfall im Kristall mitgenommen werden muß, entspricht die Charakteristik zwar nicht der tatsächlichen Form an der Kontaktstelle; ihr Charakter muß jedoch im allgemeinen erhalten bleiben. Auffallend ist die analoge Form der Charakteristikäste für beide Stromrichtungen. Die Abweichungen in der Spannungsgröße des ansteigenden und abfallenden Astes können wohl nicht auf eine Ermüdung zurückgeführt werden,

1) Physik. Zeitschr. **27**. 64, 1926.

da Messungen während eines elfstündigen konstanten Tönens praktisch gleiche Strom- und Spannungswerte, wie aus nachstehender Tabelle ersichtlich, ergeben haben.

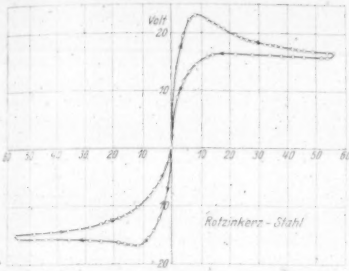


Fig. 2.

Die Einstellung erfolgte auf einer Seitenfläche, somit in Richtung senkrecht zur Hauptachse.

Die Einschaltung geschah um 8 Uhr 15 Min. morgens.

Erste	Ablesung:	8 Uhr	15 Min.	24	Milliamp.	11,75	Volt
Zweite	„	9 „	15 „	24	„	11,75	„
Dritte	„	10 „	15 „	24	„	11,75	„
Vierte	„	11 „	15 „	24	„	11,75	„
Fünfte	„	12 „	15 „	23,9	„	12,05	„
Sechste	„	3 „	15 „	24	„	12,00	„
Siebente	„	4 „	15 „	24	„	12,00	„
Achte	„	5 „	15 „	23,9	„	12,05	„
Neunte	„	6 „	15 „	23,9	„	12,15	„
Zehnte	„	7 „	15 „	23,9	„	12,15	„

Als Beobachtungsmaterial diente wie bei allen bisherigen Versuchen Rotzinkerz und Stahl.

Die Aufnahmen der statischen Charakteristik wurden an orientierten Spaltstücken von Rotzinkerz gemacht und anschließend neuerdings Untersuchungen hinsichtlich der Abhängigkeit der Erscheinungen des Schwingens und Selbsttönens von den Kristallachsen ausgeführt. Das Versuchsmaterial wurde von Herrn Koppi gespendet, wofür ich ihm sehr zu Dank verpflichtet bin, denn alle, welche jemals mit Rotzinkerz zu tun gehabt haben, wissen, wie schwer es ist, gut ausgebildete Kristallstücke zu bekommen.

Fig. 3 u. 4.

Die Metallspitze wurde einerseits in Richtung der Hauptachse, andererseits in Richtungen, wie sie die Figuren 3 und 4 zeigen, aufgesetzt.

In allen Fällen waren Stellen vorhanden, an denen der Kristall zum Tönen gebracht werden konnte.

Auch wurde an verschiedenen Kristallstellen nochmals die Abhängigkeit von der Polarität geprüft und gefunden, daß die Spannungsintervalle innerhalb welcher an ein und derselben Stelle das Tönen auftritt, sich überdecken, wenn der Kristall einmal positiv, das andere Mal negativ gepolt wird.

Gelegentlich des Kontrollversuches nach einer der vorerwähnten Charakteristikaufnahmen bemerkte ich, daß bei Zuschaltung des Schwingungskreises allein das Tönen schon einsetzte, bevor noch die Drossel demselben vorgeschaltet worden war. Dabei war die Intensität des Tönens bedeutend stärker als in der normalen Schaltung mit Drossel.

Schon im Vorjahre machte ich die Beobachtung, daß zuweilen eine Einstellung erreicht werden kann, bei der das Tönen in kleinen Zeitintervallen erfolgt. Es wurde versucht eine Einstellung zu treffen, bei der ein streng periodisches Tönen auftritt. Dies war tatsächlich möglich; der Ton setzte mit seiner vollen Stärke ein und aus und am Voltmeter zeigte sich im selben Rhythmus ein Spannungsabfall von ungefähr 3 Volt. Verändert man die Kapazität, so ändert sich auch das Zeitintervall des intermittierenden Tönens. Es wird mit abnehmender Kapazität kleiner.

Dies erinnert an die bereits bekannte Erscheinung des periodischen Zündens und Löschens einer Glimmlampe, wenn zu ihr parallel ein Kondensator und in Serie mit dieser Gruppe ein hoher Widerstand an eine Gleichspannungsquelle gelegt wird. Der Kondensator wird über den Widerstand von der Gleichspannungsquelle bis zur Zündspannung geladen. Hierauf entlädt sich der Kondensator über die leitend gewordene Glimmlampe bis zur Verlöschungsspannung. Ist in den Stromkreis ein Telephon eingeschaltet, so kann man den in demselben gleichzeitig mit dem Zünden hervorgerufenen Ton hören. Da nun

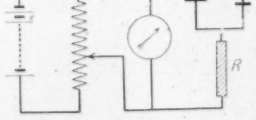


Fig. 5.

auch mit dem Kristall, zwar unter anderen Bedingungen, dieses bei der Glimmlampe auftretende periodische Tönen zu beobachten ist, lag der Gedanke nahe, den Kristall überhaupt in Glimmlampenschaltung als Schwingungserzeuger und selbsttönenden Kristall zu verwenden. (Fig. 5.) Als Widerstand R wurde 0,1 Megohm und als Kondensator eine variable Kapazität von 0,001 bis 1 Mikrofarad benützt. Tatsächlich bestätigte sich diese Annahme. Der Ton war sehr rein, seine Höhe ändert sich mit der Spannung und der Kapazität. Infolge der Eigenschaft des Selbsttönens war das Einschalten eines Telephons als

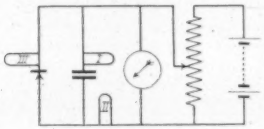


Fig. 6.

Schwingungsindikator überflüssig. Die Lautstärke hängt von der Kristallstelle ab. Es ist manchmal das Spannungsintervall zwar klein, in dem das Tönen zustande kommt, aber es enthält dann gewöhnlich ein scharf ausgeprägtes Intensitätsmaximum. Mit der Spannung nimmt die Frequenz zu, mit der Kapazität ab. Wesentlich ist wieder der Druck oder mit anderen Worten, der Übergangswiderstand an der Kontaktstelle zwischen Kristall und Metallspitze. Es sei hier erwähnt, daß die letzten Untersuchungen mit Grammophonnadeln gemacht worden sind; sie erweisen sich für diesen Zweck als ein ganz ausgezeichnetes Material. Vor allem ist eine gute Einstellung mit der Spitze möglich und außerdem sind Verbiegungen ausgeschlossen.

Ein weiterer Versuch zeigte, daß das Tönen auch dann zustande kommt, wenn der hochohmige Widerstand abgeschaltet und nur der relativ kleine Widerstand im Stromkreise übrig bleibt. (Fig. 6.)

Überraschend ist in dieser Schaltung die Lautstärke und die scharfe Ausprägung des Intensitätsmaximums für eine ganz bestimmte Spannung. In dieser Schaltung werden sehr hohe Frequenzen erzielt. Es ändert sich auch in diesem Falle die Tonhöhe mit der Spannung und Kapazität. Wenn man eine tadellose zweckentsprechende Einstellvorrichtung hat, kann fast jede Kristallstelle zum Tönen gebracht werden. Frequenzen um 1000 Hertz herum gehören in dieser Schaltung schon zu tiefen Tönen. Ich glaube fast behaupten zu dürfen, daß Frequenzen über Hörfrequenz in dieser Schaltung erzeugt werden können. Dies muß erst mit dem Glimmlichtoszillographen festgestellt werden, der mir für diese Untersuchungen bereits in Aussicht gestellt wurde.

Die Schwingungszahlen wurden mit einem Siemens-Schleifenoszillographen festgestellt. Fig. 7 zeigt die Oszillogramme, welche an drei in Fig. 6 bezeichneten Stellen der Schaltung aufgenommen wurden. Zu bemerken ist, daß bei den Oszillogrammen 2 und 3 die Amplitude des überlagerten Gleichstromes nicht eingetragen ist. Die Frequenz betrug bei den Aufnahmen der in Fig. 7 wiedergegebenen Oszillogramme 3808,42 Hertz, die verwendete Kapazität 1 Mikrofarad. Die Übereinstimmung der Schwingungszahlen bei den drei Aufnahmen ist eine vollkommene, trotzdem nach jeder Aufnahme, da immer dieselbe Schleife verwendet wurde, zur Schaltungsänderung der Oszillographenschleife der erregende Gleichstrom unterbrochen werden mußte. Somit konnten alle drei Aufnahmen an derselben Kristallstelle und bei gleichem Drucke erfolgen. Dies gibt wiederum einen Beweis für die Stabilität der Schwingungen. Für Schaltung (Fig. 6) genügt es, eine

Fig. 7.

Spannung von 8 Volt an den Kristall zu legen, um ein reines, stabiles, lautstarkes Tönen zu erhalten. Bei der Lossewschen Schaltung waren dazu 30 und mehr Volt nötig. Außerdem war die Lautstärke bedeutend geringer.

Das Tönen trat auch auf, wenn der Kondensator abgeschaltet wurde. Stabil konnten diese Töne bisher aber nur dann erhalten werden, wenn als Gleichstromquelle unter Verwendung eines Potentiometers, das Lichtnetz benützt wurde. (Es sei hier noch erwähnt, daß sonstige Untersuchungen mit Akkumulatoren gemacht wurden.) Merkwürdigerweise ändert sich mit Spannungs-

zunahme oder -abnahme wohl die Intensität des Tones, aber kaum merklich die Höhe desselben. Da es ja nicht ausgeschlossen ist, daß der den Ton erzeugende Wechselstrom seinen Ursprung im Netz hat, wurde in einem weiteren Versuch die Netzspannung durch Akkumulatorenspannung ersetzt, das Potentiometer jedoch beibehalten. In diesem Falle waren zwar hohe Töne zu hören, die aber nicht stabil erhalten werden konnten. Den Effekt des Selbsttönens in dieser Schaltung (Fig. 8) zu erzielen ist sehr

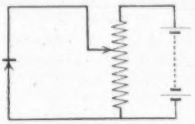


Fig. 8.

schwierig und bedarf einer besonders sorgfältigen Einstellung.

Eine solche wurde durch Verwendung der Einstellvorrichtung in Telephonkonstruktion möglich. Nähere Angaben darüber finden sich in den Wiener Akademie-Berichten[1]).

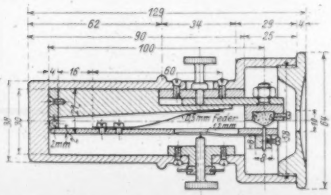


Fig. 9.

Bringt man den Kristall in die anfangs erwähnte Glimmlampenschaltung, so zeigt er ebenfalls wie die Glimmlampe die Eigenschaft, beim Abwärtsgehen mit der Spannung bei tieferem Spannungswerte mit dem Schwingen einzusetzen als beim Aufwärtsgehen mit der Spannung die Schwingungen aussetzten.

Weitere diesbezügliche Untersuchungen werden zu einem späteren Zeitpunkte mitgeteilt werden.

1) Wien. Ber. (IIa) 135, Heft 9, 1926.

Wien, Erstes Physikalisches Institut, 28. Oktober 1926.

(Eingegangen 2. November 1926.)

Über das Intensitätsverhältnis der Hauptseriendubletts der Alkalimetalle[1]).

Von Hedwig Kohn und Hans Jakob.

Nach den Berechnungen von Ladenburg-Reiche[2]) ist die Gesamtabsorption innerhalb einer Spektrallinie, deren Intensitätsverteilung der Drude-Voigtschen Dispersionstheorie entspricht, bei geringer Zahl $\mathfrak{N}$ der im klassischen Sinne emittierenden und absorbierenden Zentren (Dispersionselektronen) dieser Zahl $\mathfrak{N}$ proportional, bei großer Zentrenzahl proportional der Quadratwurzel aus $\mathfrak{N}$ und dem Dämpfungsfaktor ν'. Die gleiche Gesetzmäßigkeit gilt für die Gesamthelligkeit der Spektrallinie, wenn, wie z. B. im Falle der Temperaturstrahlung, Proportionalität zwischen Emissions- und Absorptionsvermögen vorliegt. In ihrem 2. Teil wurde diese Abhängigkeit für die D-Linien der Bunsenflamme exakt bestätigt durch Messungen von H. Senftleben (Ann. d. Phys. 47, 949, 1915; Diss. Breslau), indem gleichzeitig, bei stark variierter Na-Dampfdichte, die Helligkeit der Flamme photometrisch, die Zentrenzahl $\mathfrak{N}$ durch Messung der magnetischen Drehung der Polarisationsebene bestimmt wurde. Nach den genannten Gesetzmäßigkeiten ist für das Intensitätsverhältnis (I.-V.) I_2/I_1 der Komponenten eines Dubletts, sofern diese genügend[3]) eng benachbart sind, also z. B. der Komponenten der Alkalihauptseriendubletts, bei geringer Zentrenzahl (d. h. geringer Dampfdichte und Schichtdicke) der gleiche Wert zu erwarten, wie für das Verhältnis $\mathfrak{N}_2/\mathfrak{N}_1$ der diesen beiden Komponenten zugeordneten Dispersionselektronen. Diese Erwartung findet sich auch weitgehend bestätigt bei den D-Linien des Na-Dampfes; hier wurden einerseits direkte Messungen des I.-V. der Komponenten in sehr dünnen Flammen ausgeführt (Gouy 1879 — Ladenburg 1914), anderseits nach sehr verschiedenen Methoden, in Flammen und im Dampfrohr, das

1) Die vorliegende Mitteilung wurde erst während der Tagung der Deutschen Naturforscher und Ärzte in Düsseldorf, September 1926 zum Vortrag angemeldet; infolge Zeitmangels konnte der Vortrag nicht gehalten werden. Der wesentliche Inhalt, sowohl bezüglich der Methode, als auch der Resultate, wurde als Diskussionsbemerkung im Anschluß an den Vortrag von Chr. Füchtbauer, Über das Intensitätsverhältnis der Hauptseriendubletts von Alkalimetallen. (Vgl. Anm. 7, S. 820) mitgeteilt.

2) R. Ladenburg u. F. Reiche, Über selektive Absorption, Sitzungsber. d. Schles. Gesellsch. f. Vaterl. Kultur v. 21. Febr. 1912; ebenso Ann. d. Phys. 42, 181, 1913; ferner: Über die Energieverteilung in den D-Linien des Natriumdampfes, Sitzungsber. d. Schles. Ges. f. Vaterl. Kultur v. 24. Febr. 1914, s. a. C. R. 158, 1788. Sitz. v. 16. Juni 1914.

3) D. h. so eng, daß der Proportionalitätsfaktor zwischen Emissions- und Absorptionsvermögen für beide Komponenten im wesentlichen gleich ist, vgl. aber Anm. S. 825.

Verhältnis der Zahl der Dispersionselektronen ermittelt: durch Messung der anomalen Dispersion (Roschdestwenski 1912, 1916), der Absorption innerhalb der Linie (Füchtbauer und Schell 1912), der Magnetorotation (Senftleben 1914 — Minkowski 1920/1926[1]). Der Wert 2 : 1, der sich hier, unabhängig von Temperatur, Druck und Dampfdichte, übereinstimmend für I_2/I_1 und $\mathfrak{R}_2/\mathfrak{R}_1$ ergibt, ist zugleich der Wert, den die in neuerer Zeit (1924) von Burger und Dorgelo[2]) aufgestellten Intensitätsregeln (Regel III) erwarten lassen; denn die Gewichte der Ausgangsniveaus $2p_2$ und $2p_1$ der beiden Komponenten des betrachteten Hauptseriendubletts stehen im Verhältnis 2 : 1.

Auf Grund der Intensitätsregeln sowie ihrer korrespondenzmäßigen[3]) Deutung war aber weiter zu erwarten, daß sich auch für das I.-V. der Dublettkomponenten höherer Hauptserienglieder, ebenso für das Verhältnis der $\mathfrak{R}_2/\mathfrak{R}_1$-Werte an diesen Gliedern, unabhängig von der Gliednummer bzw. der Hauptquantenzahl, übereinstimmend der Betrag 2 : 1 ergeben würde[4]). Die Experimente, die zum Teil lange vor der Aufstellung der Intensitätsregeln ausgeführt sind, ergaben bisher Folgendes: Messungen der anomalen Dispersion (Bevan[5]), Roschdestwenski[6])), führten bei den höheren Hauptserienliedern von *Cs* und *Rb* zu einem starken Anstieg des Verhältnisses $\mathfrak{R}_2/\mathfrak{R}_1$ mit der Gliednummer, während am 1. Glied auch hier $\mathfrak{R}_2/\mathfrak{R}_1$ gleich 2 ist. Bei *K* wurde jedoch auch am 2. Hauptserienglied $\mathfrak{R}_2/\mathfrak{R}_1$ annähernd gleich 2 gefunden. Messungen der Absorption (Füchtbauer und Mitarbeiter[7])) ergaben gleichfalls ein Ansteigen von $\mathfrak{R}_2/\mathfrak{R}_1$ mit der Gliednummer, welches das Gesetz vermuten ließ, daß dieser Wert für entsprechende Hauptseriendubletts aller Alkalien der gleiche ist und zwar gleich $m:1$ für das Dublett $1s-mp$.

Von direkten Intensitätsmessungen in Emission liegt aus früherer Zeit nur eine solche von Gouy[1]) am 2. *Rb*-Glied vor, die zwar eine Extrapolation enthält, aber jedenfalls zu einem Wert >2 führt. Nach den in der neueren Zeit ausgearbeiteten photographisch-photometrischen Methoden wurden gelegentliche Messungen des I.-V. der Dublettkomponenten ausgeführt von Dorgelo[2]) am 2. *Cs*-Glied, von Frerichs[3]) am 2. *K*-Glied, systematische Untersuchungen von Oudt[4]) am 2. und 3. *Rb*-Glied, die durchweg im Gegensatz zu den ebengenannten anderweitigen Messungen den Wert 2 : 1 ergaben. Messungen von Oudt am 2. *Cs*-Glied, in der Gebläseflamme erzeugt, führten zu schwankenden Resultaten zwischen 2 : 1 und 5 : 1.

Im Breslauer Institut wurden vor einigen Jahren neue Intensitätsmessungen nach der exakten photographisch-photometrischen Methode in Angriff genommen, im Anschluß an die eingangs genannten theoretischen und experimentellen Untersuchungen und zur Klärung der Diskrepanzen zwischen den damals vorliegenden Dispersions- und Absorptionsmessungen einerseits, den Intensitätsregeln und ihren Folgerungen anderseits. Die ersten von H. Jakob[5]) angestellten Versuche[6]) führten zu dem Ergebnis, daß am 2. *Rb*-Glied, bei relativ starker Variation der Dampfdichte (etwa 1 : 8), ebenso am 2. und 3. *Cs*-Glied, innerhalb enger Fehlergrenzen das Intensitätsverhältnis 2 : 1 sei. Durchaus im Gegensatz hierzu stehen die Resultate, die Filippov[7]) in diesem Frühjahr publizierte. Er erhielt am 2. *Cs*-Glied Werte für das I.-V., die systematisch mit abnehmender Konzentration (8 bis $^1/_4$ normal) der in die Bunsenflamme eingeführten Salzlösung zunehmen und zwar vom Betrage 3,4 auf 3,8. Er schließt auf den Wert 4 bei unendlich geringer Dampfdichte.

Bei den Messungen des I.-V. an den ge-

1) Eine eingehende Besprechung dieser Arbeiten wird in einer Mitteilung von R. Ladenburg, Zeitschr. f. Phys. **4**, 409, 1921 gegeben.

2) H. C. Burger u. H. B. Dorgelo, Beziehung zwischen Intensitäten und inneren Quantenzahlen, Zeitschr. f. Phys. **23**, 258, 1924; H. B. Dorgelo, Die photographische Spektralphotometrie. Physik. Zeitschr. **26**, 756, 1925.

3) A. Sommerfeld u. W. Heisenberg, Zeitschr. f. Phys. **11**, 131, 1921; W. Heisenberg, Zeitschr. f. Phys. **31**, 617, 1925.

4) Aus den Messungen der Aufspaltung im Zeeman-Effekt innerhalb der Hauptserie der Alkalien (Back, Diss. Tübingen 1921) geht hervor, daß das Gewichtsverhältnis der p-Niveaus sich mit der Hauptquantenzahl nicht ändert.

5) B. v. Bevan, Proc. Roy. Soc. **85**, 66, 1911.

6) D. S. Roschdestwenski, Ann. d. Phys. **39**, 307, 1912; ferner ders., Transact. Optic. Inst. in Petrograd, Vol. II, Nr. 13, 1—40, 1921.

7) Chr. Füchtbauer u. W. Hofmann, Ann. d. Phys. **43**, 96—134, 1913; Chr. Füchtbauer u. H. Bartels, Zeitschr. f. Phys. **4**, 337, 1921; H. Bartels, Ann. d. Phys. **65**, 143, 1921.

Bei der Tagung der Deutschen Naturforscher und Ärzte in Düsseldorf, September 1926, trug Herr Füchtbauer über neue, methodisch noch verfeinerte Absorptionsmessungen am 3. Hauptserienglied des Cäsiums vor, deren Resultate durchaus eine Bestätigung seiner früheren Ergebnisse bedeuten, vgl. den Bericht S. 853 (Physik. Zeitschrift 1926).

1) G. L. Gouy, Recherches Photométriques sur les Flammes Colorées, Ann. de chemie et de physique (5) **18**, 5—501, 1879.

2) H. B. Dorgelo, The Intensities of the Components of Multiple Spectral Lines. Diss. Utrecht, 1924.

3) R. Frerichs, Zeitschr. f. Phys. **31**, 305, 1925.

4) F. W. Oudt, Zeitschr. f. Phys. **33**, 650, 1925.

5) H. Jakob, Naturwissensch. **13**, 906, 1925 (vorläufige Mitteilung).

6) Diese Versuche wurden ursprünglich auf Veranlassung von R. Ladenburg begonnen und nach dessen Fortgang von Breslau (Herbst 1924) unter der Leitung von H. Kohn fortgeführt.

7) A. Filippov, Zeitschr. f. Phys. **36**, 477, 1926.

nannten Hauptserienlinien in Emission liegt eine prinzipielle Schwierigkeit vor, die auch allgemein erkannt und betont worden ist: infolge der Absorption der Strahlung der untersuchten Linien durch die unangeregten Dampfatome, die für die beiden Komponenten verschieden ist, entsprechend ihrem verschiedenen Emissionsvermögen, wird das I.-V. verzerrt und zwar verkleinert, verglichen mit seinem „wahren" Wert. $(I.V.)_w$ bei „unendlich geringer" Zentrenzahl. Im allgemeinen wird man also ein zu kleines I.-V. messen. Im Grenzfall hoher Zentrenzahl, wo nach der eingangs genannten Theorie die Gesamthelligkeit, wenigstens im Fall der Dispersionsverteilung in der Linie, proportional der Wurzel aus der Zentrenzahl ansteigen soll, wird das I.-V. der Dublettkomponenten gleich der Wurzel aus dem Verhältnis der Dispersionselektronen[1]), bzw. gleich der Wurzel aus $(I.V.)_w$, was bei den D-Linien der Bunsenflamme tatsächlich eintritt, und worauf bereits Filippov (l. c.) hingewiesen hat.

Um diese Verkleinerung des I.-V. möglichst herabzudrücken, wurde bei den erwähnten Versuchen von Jakob eine äußerst dünne und schwach gefärbte Knallgasflamme, ähnlich der Flamme eines Schnittbrenners, verwendet, deren Temperatur jedoch so hoch war, daß auch bei sehr geringer Dampfdichte die Zahl der angeregten Atome und damit die Helligkeit der Linien für die photographisch-photometrische Untersuchung ausreichend wurde.

Trotzdem stiegen uns Bedenken auf, im besonderen auch auf Grund der von Filippov erhaltenen Ergebnisse, ob die Zentrenzahl in dieser Flamme im Sinne des oben Gesagten als „unendlich klein" zu bezeichnen sei. Wir haben daher die Versuche gemeinsam wieder aufgenommen und zum Zwecke einer quantitativen Prüfung dieser Frage gemäß der von Gouy (l. c. 1879) vor jetzt bald 50 Jahren durchgeführten schönen Methode gleichzeitig mit der Messung des I.-V. der Komponenten eine Messung der Linienabsorption durchgeführt. Nach der Definition von Ladenburg-Reiche (l. c. 1912) wird hierunter die Gesamtabsorption verstanden, die das Licht einer Spektrallinie erleidet, das von einem dem absorbierenden Strahler völlig gleichen Strahler ausgeht: also im vorliegenden Fall die Absorption der untersuchten Flamme für das Licht einer zweiten völlig gleichen Flamme. Man bestimmt die Linienabsorption A_L gleichfalls durch eine Intensitätsmessung, nämlich durch Messung des Helligkeitszuwachses bei Verdoppelung der leuchtenden Dampfschicht. Denn es ist die Helligkeit $\bar{I}$ bei doppelter Schicht gegeben durch

$$\bar{I} = I + I\,(1 - A_L);$$

oder

$$\frac{\bar{I}}{I} = k = 2 - A_L.$$

Gouy (l. c. 1879) hat die Abhängigkeit des Quotienten k von der Linienhelligkeit I für verschiedene Linien der Alkalien und Erdalkalien gemessen und in allen untersuchten Fällen einen so ähnlichen Verlauf gefunden, daß unbedingt eine weitgehende Allgemeingültigkeit in ihm zu vermuten ist: von einem dem Wert 2 angenäherten Betrag bei sehr geringer Zentrenzahl[1]) ausgehend, fällt k bei Vergrößerung der Zentrenzahl relativ schnell ab und erreicht schon bei mäßig großer Zentrenzahl einen Grenzwert $\sim 1{,}41$, d. h. $\sim \sqrt{2}$, entsprechend einer Linienabsorption von ca. 59 Proz. Sowohl diesen Verlauf von k, wie seinen Grenzwert geben die Berechnungen von Ladenburg-Reiche (l. c. 1912 und 1914) gut wieder; sie nehmen bei kleiner Dampfdichte und Helligkeit Rayleighsche Verteilung, bei großer Dampfdichte Dispersionsverteilung innerhalb der Linie an.

Bei den vorliegenden Versuchen wurde zur Linienemission wiederum eine sehr heiße Knallgasflamme (Wasserstoff—Sauerstoff) verwendet, in die die zur Färbung dienende Salzlösung durch Zerstäubung eingeführt wurde. Da es nicht möglich war, zwei völlig gleiche Flammen herzustellen und auch keine Gewähr für eine genaue Reproduzierbarkeit der benutzten Flamme bei verschiedenen Aufnahmen vorlag, nahmen wir die Verdoppelung der Schichtdicke durch Spiegelung der Flamme vor und wählten eine Versuchsanordnung, bei der die Linien der ungespiegelten Flamme, also einfachen Schicht, und die der durch Spiegelung verdoppelten Schicht gleichzeitig auf der photographischen Platte aufgenommen wurden. Zu diesem Zweck wurde die Flamme zwischen zwei Blenden ein-

1) Streng genommen bleibt natürlich die Anwendbarkeit dieser Theorie im Einzelfall zu untersuchen, d. h. es wäre festzustellen, ob unter den gegebenen Bedingungen noch Dispersionsverteilung vorliegt; vgl. hierzu die neuen Ergebnisse von R. Minkowski, Zeitschr. f. Phys. **36**, 839, 1926.

1) Mit Hilfe der später in Na-Flammen ausgeführten Messungen von H. Senftleben (Diss. Breslau 1915; Ann. d. Phys. **47**, 949, 1915), bei denen gleichzeitig die Helligkeit, die Linienabsorption und die Zahl $\mathfrak{N}$ der Dispersionselektronen bestimmt wurde, und der $\mathfrak{N}$-Bestimmungen von Minkowski (Diss. Breslau 1921; Ann. d. Phys. **66**, 206, 1921) im Dampfrohr kann man berechnen, daß dem k-Wert 1,9 ein Partialdruck des Na-Dampfes von etwa 10^{-6}, dem Grenzwert $k = 1{,}41$ auch erst ein Partialdruck von etwa 5×10^{-5} mm entspricht; bei höheren Serienliedern, bei denen $\mathfrak{N}$ nur einen Bruchteil der Zahl der Atome ausmacht, können diese Drucke entsprechend höher sein.

geschlossen, von denen die hintere, d. h. dem Spektrographen abgewandte, mittels eines Hohlspiegels am Ort der vorderen abgebildet wurde; eine kleine Neigung des Hohlspiegels gegen die Achse des Strahlenganges bewirkte, daß die eine Hälfte der Blende nur mit Strahlung der einfachen, die andere mit Strahlung der verdoppelten Schicht belegt war. Das Gleiche gilt für den Spektrographenspalt, auf dem die vordere Blende abgebildet wurde; hier war eine scharfe Grenzkante zu erkennen.

Zur Bestimmung des I.-V. sowohl zwischen den Dublettkomponenten $\left(\frac{I_2}{I_1}\right.$ bzw. $\left.\frac{\bar{I}_2}{\bar{I}_1}\right)$ als auch zwischen der Strahlung der doppelten und einfachen Schicht $\left(k_1 = \frac{\bar{I}_1}{I_1}\right.$, bzw. $\left. k_2 = \frac{\bar{I}_2}{I_2}\right)$ wurden die Aufnahmen in bekannter Weise durch einen für diese Messungen von der Firma Zeiß besonders angefertigten Absorptionskeil aus Uviolglas hindurch vorgenommen, dessen Kante in der Spaltebene, senkrecht zum Spalt, verläuft[1]). Bei der oben geschilderten Anordnung zeigt eine Linie nun nicht mehr einen kontinuierlichen Schwärzungsabfall über ihre ganze Länge, entsprechend dem durch den Keil bewirkten exponentiellen Abfall der Intensität längs des Spaltes; vielmehr springt die Schwärzung am Ort, wo die Strahlung der doppelten Schicht einsetzt, plötzlich auf einen höheren Wert. Die am Hartmannschen Mikrophotometer[2]) ausgemessenen Schwärzungen werden zur Berechnung der I.-V. als Funktion des Spalt- bzw. Keilortes (Abstand von einer Null-Marke) in Kurven eingetragen. Man erhält so (vgl. die beiden Figuren) 4 parallel zueinander verlaufende Kurven; I und $\bar{I}$ beziehen sich auf die schwache Komponente in einfacher und doppelter Schicht, II und $\bar{II}$ entsprechend auf die starke Komponente. Aus dem Abstand von Punkten gleicher Schwärzung bzw. dem Abstand je zweier Kurven werden die Verhältnisse der zu vergleichenden Intensitäten berechnet, mit Hilfe der zuvor für die in Betracht kommenden Wellenlängen ermittelten Werte für den Keilgradienten und das Reflexionsvermögen des Hohlspiegels.

Die Messungen wurden zunächst am 2. Glied der *Rb*- und der *Cs*-Hauptserie vorgenommen ($\lambda = 4202/4215$ Å bzw. $\lambda = 4555/4593$ Å). Der Diskussion der Resultate werde die Bemerkung vorausgeschickt, daß bei diesen Versuchen die Fehlergrenze wohl meist größer war, als bei den ersten einfacheren Versuchen von Jakob (l. c.), wo sie nur ± 3 Proz. betrug. Der Grund ist jedenfalls darin zu suchen, daß je zwei zur Auswertung eines I.-V. verwendete Kurven hier, infolge der Teilung, nur ein relativ kleines, früher ein großes Schwärzungsgebiet gemeinsam haben. Eine weitere Fehlerquelle bietet der kontinuierliche Grund[1]), der zwischen den Komponenten ausgemessen und besonders in Rechnung gezogen wurde, und der bei den dünnsten und schwächst gefärbten Flammen, die uns in diesem Zusammenhang hauptsächlich interessieren, so hohe Werte annahm, im besonderen am Ort der *Cs*-Linien, daß sich bei diesen Aufnahmen der mögliche Fehler um weitere 3 Proz. erhöhen kann. Bei der Ermittelung der k-Werte spielt der kontinuierliche Grund nur eine untergeordnete Rolle; doch geht in ihre Berechnung wiederum noch das Reflexionsvermögen bei der Spiegelung ein, so daß die Absolutbeträge der k-Werte jedenfalls auch höchstens auf ± 5 Proz. genau sind. Diese hohe Fehlergrenze erschwert die Diskussion der Resultate im besonderen beim *Rb*, wie wir sehen werden; wir hoffen, sie in weiteren Versuchen herabsetzen zu können.

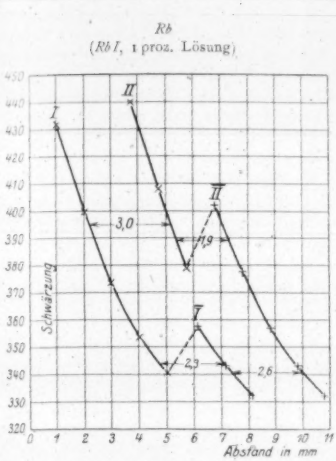
Als Beispiel für die am *Rb*-Dublett 4202/4215 erhaltenen Resultate soll die in Fig. 1 wiedergegebene Messung besprochen werden, bei welcher der sehr dünnen Knallgasflamme eine 1 proz. (0,05 normale) *Rb*-*J*-Lösung zugeführt wurde. Die Korrektion für den kontinuierlichen Grund und das auf der gleichen Platte zu 87 Proz. bestimmte Reflexionsvermögen sind bei den gezeichneten Kurven durch entsprechende Parallelverschiebung bereits angebracht.

Würde das $(\text{I.-V.})_w$ der beiden Komponenten gleich 2 : 1 sein, also nach dem oben Gesagten auch $\mathfrak{N}_2/\mathfrak{N}_1 = 2$, dann müßte — Gültigkeit des für das *D*-Licht der Bunsenflamme bewiesenen, Beerschen Gesetzes vorausgesetzt — der Übergang von der schwachen zur starken Komponente, das hieße Verdoppelung der Zentrenzahl, die gleiche Helligkeitssteigerung bewirken, wie der Übergang von der Strahlung der einfachen zu der der doppelten Dampfschicht. In der

1) Ausführlichere Angaben über die Versuchsanordnung und Meßmethode werden demnächst in der Dissertation von H. Jakob (Breslau) veröffentlicht.

2) Herr Professor Ladenburg stellte uns das Mikrophotometer für die gesamten Messungen zur Verfügung, wofür wir ihm unsern besten Dank aussprechen.

1) Bei den von H. Jakob vorläufig (Naturw. 1925) mitgeteilten Versuchen, konnte der kontinuierliche Grund infolge einer Unzulänglichkeit der Methode nicht in richtiger Weise berücksichtigt werden. Hierdurch wurde ein zwar kleiner, aber doch merklicher Gang im I.-V. am 2. *Rb*-Hauptserienglied, der sich bei der angewandten Variation der Flammenfärbung bei den neuen Messungen zeigt, verschleiert. Am 2. *Cs*-Glied führte diese Unzulänglichkeit zu ziemlich beträchtlichen Fehlern, wie sich bei den neuen Messungen herausstellte. In der Veröffentlichung der Dissertation wird hierauf näher eingegangen werden.



I $1s-3p_1: \lambda = 4215$ Å, II $1s-3p_2: \lambda = 4202$ Å;
$I_2/I_1 = 2{,}15$; $\overline{I}_2/\overline{I}_1 = 1{,}96$, $\overline{I}_1/I_1 = k_1 = 1{,}81$, $\overline{I}_2/I_2 = k_2 = 1{,}64$
Fig. 1.

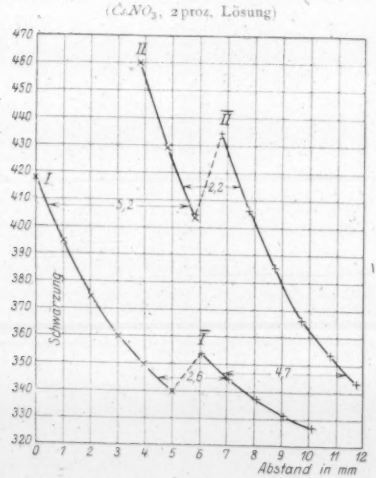
Tat aber ist die erstgenannte Steigerung die merklich größere; denn es ist der Abstand zwischen den Kurven $\overline{I}$ und II merklich größer als der zwischen I und $\overline{I}$ bzw. II und $\overline{II}$. Hieraus kann man also bereits auf ein $(\text{I.-V.})_w > 2$ schließen. (Der Teil des in die Festlegung der Kurven eingehenden ziemlich großen Fehlers, der auf den Schwärzungsmessungen beruht, bewirkt bei verschiedenen Aufnahmen oder Auswertungen nur ein systematisches Schwanken um die hier eingezeichnete Mittellage. Dagegen müßte, falls etwa mit einem zu großen Wert des Reflexionsvermögens gerechnet wurde, die Kurve $\overline{I}$ nach rechts, also auf II zu verschoben werden. Aber auch bei der größtmöglichen Korrektion in diesem Sinne würde noch ein wenn auch kleiner, so doch merklicher Abstand zwischen $\overline{I}$ und II bestehen bleiben, den wir jedenfalls als reell ansehen dürfen. Beim *Cs* steht, wie wir unten sehen werden, die Realität dieses Abstandes ganz außer Frage.) Aus den in die Figur eingetragenen Abständen erhält man für das gemessene I.-V. bei einfacher Schicht den Wert 2,15, was innerhalb der Fehlergrenze noch nahezu als 2 : 1 aufzufassen ist; die k-Werte ergeben sich zu $k_1 = 1{,}81$[1]) bzw. $k_2 = 1{,}64$; d. h. es liegen noch rund 20 Proz. Linienabsorption an der schwachen, 36 Proz. an der starken Komponente vor, so daß in dem Wert 2,15 also in der Tat noch nicht das $(\text{I.-V.})_\infty$ bei unendlich geringer Zentrenzahl erreicht ist. Auch das erhebliche Absinken des I.-V. auf 1,96 beim Übergang zur doppelten Schichtdicke, ebenso des k-Wertes beim Übergang zur starken Komponente spricht für eine noch relativ große Zentrenzahl. Bei weiterer Herabsetzung der Flammenfärbung wurden Werte des gemessenen I.-V. bis zu 2,3 erhalten; der k_1-Wert näherte sich merklich seinem oberen Grenzwert 2; bei der Größe des möglichen Versuchsfehlers ist aber noch nicht mit Sicherheit zu sagen, ob er hier schon voll erreicht ist. Für k_2 scheint es noch nicht der Fall zu sein. Wir möchten daher vermuten, daß das $(\text{I.-V.})_w$ noch größer als 2,3 ist. Auch die Resultate bei den stärksten, durch Zerstäubung in der Flamme erreichten Dampfdichten sprechen vielleicht für diese Vermutung. Bei 8proz. Lösung ist $\overline{I}_2/\overline{I}_1$ auf 1,7, der k_2-Wert auf 1,49, d. h. nahezu auf seinen unteren Grenzwert (1,41) gesunken. Da das I.-V. erst in der Grenze auf die Quadratwurzel aus dem wahren Wert herabgedrückt wird (Gültigkeit der oben besprochenen Berechnungen und Dispersionsverteilung vorausgesetzt), so wird der Wert $(1{,}7)^2 = 2{,}9$ zwar noch um einiges, aber doch nicht wesentlich zu hoch sein[1]). Schließlich kann man noch im Rahmen der eingangs angestellten Betrachtungen folgendes versuchen: Gouy hat aus der von ihm gemessenen $k = f(I)$-Kurve unter Voraussetzung der Vertauschbarkeit von Dampfdichte und Schichtdicke eine Kurve zwischen I und der Zentrenzahl $\mathfrak{N}$ abgeleitet, der nach den Messungen von Gouy, den Berechnungen von Ladenburg-Reiche und späteren gleichzeitigen Messungen der Zentrenzahl $\mathfrak{N}$, Helligkeit und Linienabsorption von Senftleben (l. c. 1915) eine weitgehende Gültigkeit zuzukommen scheint. Aus ihr kann man ohne weiteres die Beziehungskurve zwischen k und der Zentrenzahl $\mathfrak{N}$ ableiten und mit Hilfe eines jeden gemessenen Wertepaares k_1, k_2 das Verhältnis der Zentrenzahl an beiden Komponenten bzw. das $(\text{I.-V})_w$ ablesen. Diese Bestimmung fällt jedoch, im besonderen bei höheren Dampfdichten, sehr ungenau aus, da die Kurve einen äußerst flachen Verlauf hat. In dem anfänglich steileren Abfallsgebiet der k-Werte erhält man für $(\text{I.-V})_w$ Beträge, die zwischen 2 und 2,6 liegen. Bei der durch die Figur wiedergegebenen Aufnahme wäre $(\text{I.-V.})_w = 2{,}45$.

1) Auch die Abweichung dieses Wertes von 2 überschreitet nicht erheblich die Fehlergrenze; es wurde aber systematisch bei allen entsprechenden Aufnahmen $k < 2$, nie > 2 gefunden.

1) Anm. bei der Korrektur: Neuerdings wurde bei Färbung mit 10proz. Lösung $\overline{I}_2/\overline{I}_1$ zu 1,58 bestimmt, wobei $k_2 = 1{,}45$ war.

Roschdestwenski (l. c. 1921) erhielt durch Messung der anomalen Dispersion an dem betrachteten *Rb*-Dublett den Wert 2,57; Gouy extrapolierte aus seinen Helligkeitsmessungen für das wahre I.-V. den Wert 2,9.

Während die Abweichung des I_2/I_1-Wertes beim 2. *Rb*-Hauptserienglied von dem nach der Intensitätsregel zu erwartenden Wert 2 : 1 also zwar deutlich aber doch so gering ist, daß ihre Feststellung sehr mühsam war, ergab sie sich bei entsprechenden Messungen am 2. *Cs*-Hauptserienglied als äußerst stark, im Einklang mit den Resultaten von Filippov. Fig. 2 zeigt die



I $s \to 3p_1 : \lambda = 4593$ Å, II $s \to 3p_2 : \lambda = 4555$ Å
$I_2/I_1 = 3{,}43$; $\bar{I}_2/\bar{I}_1 = 3{,}00$, $\bar{I}_1/I_1 = k_1 = 1{,}88$, $\bar{I}_2/I_2 = k_2 = 1{,}72$

Fig. 2.

Ergebnisse einer Aufnahme bei Färbung der Flamme mit 2proz. (d. h. 0,1 normaler) $CsNO_3$-Lösung. Der Unterschied im Abstand der Kurven *II* und $\bar{I}$ von *I* ist hier kraß. Für I_2/I_1 bzw. $\bar{I}_2/\bar{I}_1$ werden bereits die Werte 3,43 bzw. 3 erreicht, obwohl noch beträchtliche Absorption vorliegt, entsprechend den Werten der Linienabsorption von 12 bzw. 28 Proz. ($k_1 = 1{,}88$; $k_2 = 1{,}72$). Wir konnten bis zu Färbungen mit $^1/_2$proz. Lösung herabgehen (Expositionszeit ca. 1 Stunde); hier, wie auch schon bei 1proz. Lösung, werden k_1 und k_2 angenähert gleich 2 (innerhalb der Fehlergrenze). Das I.-V. erreicht den Wert 4, den Filippov als den wahren Wert vermutete; allerdings wird man die Fehlergrenze infolge des hier sehr starken kontinuierlichen Grundes mindestens zu ± 6 Proz. ansetzen müssen. Es wurden auch Werte bis 4,25 gemessen, so daß der Wert von $(\text{I.-V.})_w$ noch nicht mit Exaktheit anzugeben ist. Bei der größten Dampfdichte, die durch Zerstäubung erreicht wurde, war $I_2/I_1 = 2{,}61$; $k_2 = 1{,}62$; der Wert $(2{,}6)^2 = 6{,}8$ ist also jedenfalls beträchtlich größer als der wahre[1]).

Die Messungen der anomalen Dispersion von Roschdestwenski ergaben an diesem *Cs*-Glied den Wert 4,07; nach Füchtbauers Gesetz wäre der Wert 3 zu erwarten, wie bei dem zweiten Hauptserienglied aller Alkalien.

Es kann also mit großer Wahrscheinlichkeit ausgesagt werden, daß am 2. *Cs*- und auch am 2. *Rb*-Hauptserienglied in der Flamme die Intensitätsregel III nicht erfüllt ist. Ob sich ganz- oder vielleicht auch halbzahlige Werte für das $(\text{I.-V.})_w$ ergeben, ist bei der vorläufigen Meßgenauigkeit noch nicht zu entscheiden[2]).

Nach dem quantentheoretischen Ansatz für die Intensität I einer Spektrallinie

$$I = N_m \cdot A_{m \to n} h\nu$$

[N_m = Zahl der Atome im Ausgangszustand $m = g_m \cdot e^{-h\nu/kT}$ bei „natürlicher Anregung"; $A_{m \to n}$ = Übergangswahrscheinlichkeit aus dem Zustand m nach dem Zustand n]

ist aus der Konstanz des Komponentenintensitätsverhältnisses innerhalb einer Serie auf Unabhängigkeit des Verhältnisses der Ü.-W. von der Hauptquantenzahl zu schließen, ein Resultat, welches sich korrespondenzmäßig ganz unmittelbar ergibt. Darüber hinaus bringt aber die Intensitätsregel III, nach welcher die Komponentenintensitäten konstant im Verhältnis der Gewichte (g_m) der Ausgangsniveaus stehen sollen, zum Ausdruck, daß die Ü.-W. für beide Komponenten gleich, also von der innern Qu.-Z. unabhängig seien; denn es ist — „natürliche Anregung" vorausgesetzt —

$$\frac{I_2}{I_1} = \frac{g_{m_2} A_{m_2 \to n}}{g_{m_1} A_{m_1 \to n}}{}^{3}).$$

1) Bei einem Versuch, das $(\text{I.-V.})_w$ bzw. den Wert von $\mathfrak{P}_2\mathfrak{P}_1$ aus der Gouyschen $k = f(\mathfrak{P})$-Kurve zu ermitteln, ergaben sich durchweg kleinere Werte als nach der direkten Bestimmung von $(\text{I.-V.})_w$. Da jedoch eine relativ kleine, noch innerhalb der Fehlergrenze liegende Änderung der k-Werte diese Abweichung bereits nahezu ausgleicht, kann noch nicht entschieden werden, ob die Diskrepanz an der Ungenauigkeit unserer k-Messungen liegt, oder ob die Gouysche Kurve, bzw. die bei ihrer Berechnung angenommene Intensitätsverteilung innerhalb der Linie, hier keine Gültigkeit hat.

2) Bei der angegebenen hohen Fehlergrenze erübrigt es sich, die kleine Korrektion anzubringen, die die etwas verschiedene Plattenempfindlichkeit am Ort der beiden *Cs*-Komponenten erfordern würde.

3) Im Falle der D-Linien wurde die Gleichheit von $A_{m_2 \to n}$ und $A_{m_1 \to n}$ erstmalig postuliert von R. Ladenburg, Zeitschr. f. Phys. **4**, 463. 1921; allgemein: L. S. Ornstein u. H. C. Burger, Zeitschr. f. Phys. **24**, 41, 1924.

Auch die Unabhängigkeit von der inneren Qu.-Z. ist korrespondenzmäßig begründet worden (W. Heisenberg, l. c. 1925) und scheint sich auch streng aus der neuen Quantenmechanik zu ergeben.

Im Gegensatz hierzu folgt nunmehr aus den hier mitgeteilten Versuchen, daß für das 2. Hauptserienglied von Rb und Cs (in der Flamme)

$$A_{3\,p_2 \to 1\,s} \neq A_{3\,p_1 \to 1\,s},$$

allerdings unter der Voraussetzung, daß „natürliche Anregung" vorliegt, was zur Zeit durch besondere Versuche geprüft wird[1]). Die Resultate würden in diesem Fall also eine ausgesprochene Diskrepanz mit der bisher anerkannten Theorie bedeuten; doch wäre es verfrüht, nach Erklärungen zu suchen, bevor noch mehr Versuchsmaterial (z. B. auch Messungen an Tripletts) vorliegt, mit dessen Schaffung wir beschäftigt sind.

Der Helmholtz-Gesellschaft, die uns die Mittel für einen Teil der verwendeten Optik zur Verfügung stellte, sprechen wir unsern herzlichen Dank aus.

Breslau, Oktober 1926, Physikalisches Institut der Universität.

1) Auch bei „natürlicher Anregung", z. B. Temperaturanregung (ca 2600° abs.) ist für die beiden Komponenten des 2 Cs-Hauptserienduletts ($\Delta\lambda = 38$ Å) der Wert des Quotienten $\frac{N_{m_2} \cdot \nu_2}{N_{m_1} \cdot \nu_1}$ ca. 9 Proz. kleiner als der Wert von $\frac{g_{m_2}}{g_{m_1}}$, wodurch der Unterschied von $A_{3\,p_2 \to 1\,s}$ und $A_{3\,p_1 \to 1\,s}$ noch erhöht wird.

Über die Wärme der Schichtbildung an der Grenzfläche von Lösungen.

Von P. Rehbinder.

1. Berechnung der Adsorptionswärmen aus den Oberflächenspannungswerten.

Seit dem Jahre 1922 beschäftige ich mich mit den Grenz- bzw. Oberflächenerscheinungen in Lösungen und speziell mit den Veränderungen ihrer Oberflächenspannung mit der Temperatur. Zu diesem Zwecke sind von mir zahlreiche Messungen der Oberflächenenergie wässeriger Lösungen verschiedener „aktiver" Stoffe bei verschiedenen Temperaturen vorgenommen worden. Die erste Serie experimenteller Ergebnisse (Fettsäuren der Paraffinreihe und einige Tetraalkylammoniumsalze) sind in der Zeitschr. f. physik. Chemie veröffentlicht[1]), die anderen Ergebnisse werden bald im Druck erscheinen. Alle Messungen sind nach der von mir modifizierten Blasendruckmethode (wie auch nach der Steighöhenmethode) ausgeführt, und die Versuchsfehler bei denselben betragen nicht mehr als 0,05—0,2 Proz.

1) P. Rehbinder, Zeitschr. f. physik. Chemie **111**, 447—464, 1924; siehe auch ebenda **121**, 106, 1926.

Die erhaltenen Ergebnisse, die auch ein selbständiges Interesse beanspruchen können, sind von mir zur Untersuchung der Struktur und der Eigenschaften der Oberflächenschichten angewandt worden. Die genügende Genauigkeit der erhaltenen Zahlenwerte für die Oberflächenspannung σ (c, T) hat mir gestattet:

1. die Abhängigkeit der an der Grenzflächeneinheit adsorbierten Menge des kapillaraktiven Stoffes (Γ) und seiner Grenzflächenaktivität $G = -\frac{\partial \sigma}{\partial c}$ von der Temperatur zu berechnen;

2. einige Schlüsse auf den Einfluß der Wärmebewegung auf die molekulare Struktur der Oberflächenschicht (z. B. Orientierung der adsorbierten Moleküle, Sättigung des „Oberflächengitters" usw.) zu ziehen[1]);

3. die gesamte Oberflächenenergie E (pro 1 Mol Adsorbiertes): $E = \frac{1}{\Gamma}\left(\sigma - T\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)$ einer Lösung (oder die Änderungen dieser Funktion) bei verschiedenen T und c zu ermitteln und die thermodynamischen Eigenschaften der Ober- (bzw. Grenz-)flächenschichten in Lösungen zu untersuchen;

4. die Adsorptionswärmen Q (Wärmeeffekte[2]) bei der Schichtbildung an der Ober- (bzw. Grenz-)fläche der Lösungen) und die entsprechenden Arbeitsmengen W pro 1 Mol Adsorbiertes (d. h. Adsorptionspotentiale) zu berechnen.

Schon 1924 habe ich die Formel

$$Q = RT\left(1 - \frac{T}{G}\frac{\partial G}{\partial T}\right) \qquad (1)$$

zur Berechnung der Adsorptionswärmen in Lösungen aus den bei verschiedenen T und c gemessenen Oberflächenspannungswerten gegeben[1]).

In vorliegender Arbeit will ich bloß auf den letzten Punkt, nämlich auf die Berechnung der Adsorptionswärmen aus den Oberflächenspannungswerten näher eingehen.

1) Siehe z. B. P. Rehbinder, Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Gesellsch., phys. Teil **56**, 531, 1925; siehe auch Zeitschr. f. physik. Chemie **121**, 120—123, 1926.

2) Zeitschr. f. physik. Chemie **111**, 402, 1924.

3) W hat für verschiedene Niveaus in der Schicht verschiedene Werte, so daß

$$W(x) = RT\ln\frac{c(x)}{c}; \qquad (2a)$$

wo $0 < x < \delta$ ist. x ist die Koordinate einer Niveaufläche in der Schicht. W in der Formel (2) ist aber ein Mittelwert, $W = \overline{W}$, welcher durch die Gleichung:

$$\int_0^\delta \left(e^{\frac{W(x)}{RT}} - 1\right) dx = \delta\left(e^{\frac{\overline{W}}{RT}} - 1\right); \qquad (2b)$$

bestimmt wird. (Siehe weiter unten.)

Wenn wir den isothermen umkehrbaren Prozeß der Überführung eines Mols gelösten oberflächenaktiven Stoffes gegen die Molekularkräfte aus der Oberflächenschicht ins Lösungsinnere betrachten, so können wir die freie Energieänderung ΔF_T, welche diesem Prozesse entspricht und welche der dabei geleisteten Arbeit W gleich ist, in folgender Form schreiben:

$$W = RT \ln \frac{c_s}{c}^{1}; \qquad (2)$$

c_s ist die Konzentration in der Oberflächenschicht, c bzw. in dem Lösungsinneren (in Mol/Liter) ausgedrückt.

Es ist selbstverständlich, daß diese Formel für W (die Adsorptionsarbeit, pro 1 Mol W können wir auch Adsorptionspotential nennen) nur für die Fälle gilt, wo sowohl die Schicht, wie auch die Lösung in bezug auf die oberflächenaktive Komponente verdünnt sind.

Wenn wir anstatt c_s die Adsorption Γ in Mol/cm² einführen, so wird:

$$\Gamma = \frac{c_s - c}{10^3} \cdot \delta; \qquad (3)$$

$$W = RT \ln \left(1 + \frac{10^3}{\delta} \cdot \frac{\Gamma}{c}\right); \qquad (4)$$

oder, da 1 gegenüber $\frac{10^3 \cdot \Gamma}{\delta \cdot c}$ sehr klein ist, so ist:

$$W = RT \ln \frac{10^3}{\delta} \cdot \frac{\Gamma}{c}; \qquad (4b)$$

wo δ (in cm) die Schichtdicke bedeutet[2]).

Wir schreiben jetzt die bekannte Gibbs-Helmholtzsche Gleichung

$$\Delta U = \Delta F - T \frac{\partial \Delta F}{\partial T}; \qquad (5)$$

Hier ist ΔU die Zunahme der gesamten Energie des Systems bei dem erwähnten Prozeß. Zur bequemeren Berechnung kann man (wie ich es gemacht habe[3]) die Adsorptionswärme pro 1 Mol (Q), als die der isothermen Adsorption entsprechende Änderung der gesamten Energie definieren, d. h.

$$-Q = \Delta U. \qquad (8)$$

Diese Definition ist für verdünnte Lösungen, für welche die Formel (4) für W überhaupt nur Sinn hat, vollkommen streng[1]).

Nach (5) ist Q mit der ihr entsprechenden Arbeitsmenge im isothermen Prozesse W durch folgende Gleichung verbunden:

$$Q = W - T \frac{\partial W}{\partial T}; \qquad (9)$$

wenn man W bei der Bedingung $\Gamma = \text{const}$ differenziert, so erhält man:

$$Q_\Gamma = RT^2 \left[\frac{\partial \ln c}{\partial T}\right]_\Gamma; \qquad (10)$$

da

$$W = RT \ln \frac{10^3}{\delta} \frac{\Gamma}{c} \Bigg| \qquad T\left(\frac{\partial W}{\partial T}\right)_\Gamma = W - RT^2 \frac{\partial \ln c}{\partial T} \Bigg| \qquad (10b)$$

oder

$$Q_\Gamma + RT = RT^2 \left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_\Gamma; \qquad (10c)$$

d. h. die Formel, welche bei H. Freundlich (Kapillarchemie, 2. Aufl. S. 181—184) für die sog. „isosterische Adsorptionswärme" ohne Ausführung gegeben ist.

Wenn wir die Adsorptionsmenge Γ durch die Größe $G = -\frac{\partial \sigma}{\partial c}$, welche von mir Ober- (bzw. Grenz-)flächenaktivität genannt ist[2]), ersetzen (für verdünnte Lösungen $G = RT \cdot \frac{\Gamma}{c}$ [Gibbssche Gleichung]), so haben wir:

$$W = RT \ln \left(1 + \frac{10^3}{\delta \cdot RT} G\right); \qquad (12)$$

und

$$Q = \alpha \cdot RT \left(1 - \frac{T}{G}\frac{\partial G}{\partial T} + \frac{T}{\delta}\frac{\partial \delta}{\partial T}\right); \qquad (13)$$

wo

$$\alpha = \frac{1}{1 + \frac{\delta \cdot c}{10^3 \Gamma}} \sim 1,$$

1) Vgl. Anm. 3, S. 825.

2) Für die gesamte Menge des Gelösten (in g-Mol) haben wir:

$$M = c\left(v - \frac{\delta \cdot s}{10^3}\right) + \frac{s}{10^3}\int_0^\delta c(x)\,dx; \qquad (6)$$

woraus die gesamte Adsorption an der Oberfläche s:

$$M - cv = \Gamma \cdot s = \frac{s}{10^3}\int_0^\delta [c(x) - c]\,dx; \qquad (6b)$$

ist. Demnach ist Γ mit dem Mittelwert $\overline{W}$ durch folgende Gleichung (siehe (2b) und (3b)) verbunden:

$$\Gamma = \frac{\delta}{10^3} \cdot \left(e^{\frac{\overline{W}}{RT}} - 1\right). \qquad (7)$$

3) Siehe Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Ges. **56**, 531, 1925.

1) Für verdünnte Lösungen hat man aus der Gibbsschen Gleichung:

$$pV = \frac{\Delta\sigma}{\Gamma} = 0; \quad pV = \frac{\Delta\sigma}{\Gamma} = RT \qquad (11)$$

(siehe weiter unten), wo p der osmotische Druck der Lösung, $\Delta\sigma = \sigma_0 - \sigma$ ist, und V dem Übergang eines g-Mol in das Lösungsinnere entspricht. In diesem Falle läßt sich keine andere Definition der Adsorptionswärme geben.

2) Zeitschr. f. physik. Chemie **111**, 449, 1924.

c kann man stets gleich 1 setzen, da $\frac{\delta \cdot c}{10^3 \Gamma}$ für verdünnte Lösungen, im Vergleich zu 1 sehr klein ist[1]).

Ferner zeigen unsere experimentellen Ergebnisse, daß das letzte Glied in (13) äußerst klein ist: $\frac{\partial \delta}{\partial T} \sim 0$ ist, und demnach

$$Q = RT\left(1 - T\frac{1}{G}\frac{\partial G}{\partial T}\right); \qquad (1)$$

Diese letzte Formel ist in meiner früheren, eben zitierten Arbeit gegeben (siehe Formel 21—22, S. 462) und sie gestattet uns, aus den gemessenen Oberflächenspannungswerten die entsprechenden Q und W-Werte zu berechnen.

Bei $c = \text{const}$ (isopyknische Adsorptionswärme) ist:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_c = R\frac{\Gamma}{c} + \frac{RT}{c}\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial T}\right)_c; \qquad (14)$$

und aus (1) erhält man leicht:

$$Q_c = -RT^2\left(\frac{\partial \ln \Gamma}{\partial T}\right)_c \qquad (15)$$

Wenn c zur Null strebt ($c \to 0$), so strebt Q_c zu dem Grenzwert:

$$\lim_{c \to 0} Q_c = Q_0 = -RT^2 \frac{\partial \ln \left(\frac{\Gamma}{c}\right)_0}{\partial T}; \qquad (16)$$

wo

$$\left(\frac{\Gamma}{c}\right)_0 = \lim\left(\frac{\Gamma}{c}\right)_{c=0}.$$

Wenn außerdem die Reichinstein-Langmuirsche Gleichung der Adsorptionsisotherme:

$$\Gamma = \Gamma_\infty \frac{c}{c + a}; \quad \lim_{c \to 0} \frac{\Gamma}{c} = \frac{\Gamma_\infty}{a};^{2}) \qquad (17)$$

anwendbar ist (was durchaus nicht immer der Fall ist), so ist:

$$Q_c = \frac{RT^2}{c + a}\frac{\partial a}{\partial T}, \qquad (18)$$

da meine Messungen gezeigt haben, daß Γ_∞ in allen Fällen von der Temperatur unabhängig ist[3]): $\frac{\partial \Gamma_\infty}{\partial T} = 0$.

Jetzt haben wir für den Grenzwert:

$$\lim_{c \to 0} Q_c = Q_0 = \frac{RT^2}{a}\frac{\partial a}{\partial T} = RT^2\frac{\partial \ln a}{\partial T}; \qquad (19)$$

Für Q_Γ (bei $\Gamma = \text{const}$) erhalten wir in diesem Falle aus (10):

$$Q_\Gamma = RT^2\frac{\partial \ln a}{\partial T} = Q_0; \qquad (20)$$

d. h. Q_Γ ist von c unabhängig und gleich dem Grenzwert Q_0[1]).

In vielen Fällen jedoch (z. B. für höhere Glieder einer homologen Reihe) ist die Langmuirsche Gleichung (17) nicht mehr anwendbar, und wir haben dann nur eine allgemeine Beziehung: $\Gamma = \Gamma_\infty f(c)$, wo für $c = 0$, $\Gamma = 0$, für $c = \infty$ $\Gamma = \Gamma_\infty$ ($f(c) \to 1$) ist, $f(c)$ aber einen Wendepunkt bei kleinen c hat (in diesem Punkte ist $\frac{\partial^2 f(c)}{\partial c^2} = 0$). Demnach ist $\left(\frac{\Gamma}{c}\right)_{c \to 0}$, wie auch Q_0 in diesen Fällen viel kleiner, als das nach (17) sein müßte.

Für kleine c kann man für G

$$G = \frac{\sigma_0 - \sigma}{c} = \frac{\Delta\sigma}{c}$$

schreiben, und die Gibbssche Gleichung in der einfachsten Form:

$$\Delta\sigma = RT \cdot \Gamma \qquad (21)$$

benutzen. In dem $\sigma - c$-Diagramm entspricht diese Annahme dem geradlinigen, stark abfallenden Anfangsteil der $\sigma - c$-Kurve oder dem ebenfalls fast linearen, aber ansteigenden Teil der Adsorptionsisotherme. In diesem Bereiche können wir unsere Formel für Q noch etwas umformen, und sie wie folgt schreiben:

$$Q = \frac{1}{\Gamma}\left(\Delta\sigma - T\frac{\partial \Delta\sigma}{\partial T}\right)^{2}; \qquad (22)$$

Hieraus ist ersichtlich, daß man in den Formeln für Q zwei Stadien der Annäherung hat: Das erste Stadium ist durch die Gleichung (13) bzw. (1), welche für eine genügende Verdünnung der Oberflächenschicht und des Lösungsinneren gilt, dargestellt, während das zweite nur für den linearen Anfangsteil der σ—c-Kurve $\left(\text{wo } G = \frac{\Delta\sigma}{c} \text{ ist}\right)$ angewandt werden kann. Für größere c beginnt Γ zu dem konstanten Werte Γ_∞ zu streben, σ fällt dann aber nach einer annähernd logarithmischen Kurve nur wenig ab; in diesem Bereiche sind die Schicht und das Lösungsinnere nicht mehr verdünnt, und unsere Formeln sind (auch in ihrer allgemeinen Form) nicht streng anwendbar.

Im folgenden sind die Tabellen angeführt,

1) In unseren Fällen, liegt der Wert dieses Gliedes zwischen 10^{-3} und 10^{-2}.

2) Aus dieser Gleichung kann man leicht ersehen, daß der Wert $\left(\frac{\Gamma}{c}\right)_{c=0}$ der größte von allen anderen $\left(\frac{\Gamma}{c}\right)$-Werten ist.

3) P. Rehbinder, Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Ges. 58, 524. 1926; siehe auch Zeitschr. f. physik. Chemie 121, 113 und 122, 1926.

1) Vgl. Anm. 3 von voriger Spalte.

2) Umgekehrt, erhält man aus dieser Formel leicht die Formel (1) wenn man berücksichtigt, daß:

$$G = \frac{\Delta\sigma}{c}; \quad \Delta\sigma = G \cdot c, \quad \Gamma = \frac{c \cdot G}{RT}.$$

Dann haben wir

$$Q = RT\frac{G}{G - T\frac{\partial G}{\partial T}}; \qquad (23)$$

d. h. Formel (1). Siehe auch H. Cassel, Physik. Zeitschr. **26**, 862, 1925.

in denen nur einige von vielen nach den Formeln (1) und (15), (16) aus der Oberflächenspannungswerten für verschiedene Temperaturen und für einige Konzentrationen berechneten Q-Werte zusammengestellt sind.

Um Q in g-cal/Mol auszudrücken, bedienen wir uns des Wertes $R = 1{,}986 \frac{\text{cal}}{\text{Mol grad}}$; man muß bemerken, daß Q die gleiche Dimension wie RT hat: $[Q] = [R] \cdot [T]$ und in $\frac{\text{cal}}{\text{Mol}}$ oder in $\frac{\text{erg}}{\text{Mol}}$ ausgedrückt werden kann.

Grenzfläche — Wässerige Lösung des Oberflächenaktiven Stoffes/Dampf der Lösung.

C in Mol/Liter	Q in $t =$ g-cal/Mol ads.	0	10	20	40	60	80	100
1. C_2H_5COOH/H_2O (Propionsäure in wässer. Lösung).								
0	$Q_0 =$	1850	—	1920	2130	2590	3200	3900
0,010	$Q =$	1360	1530	1750	2350	3100	4150	6650
0,200	$Q =$	550	630	740	1080	1570	1950	2520
0,500	$Q =$	284	304	339	453	724	1020	1420
0,900	$Q =$	166	182	195	318	481	693	804
1,400	$Q =$	65,1	89,0	114	220	311	538	628
2. n-C_3H_7COOH/H_2O (n-Buttersäure).								
0	$Q_0 =$	2520	—	2690	3060	3745	4600	5530
0,010	$Q =$	1020	1740	1940	2560	3400	4880	7540
0,020	$Q =$	1150	1310	1480	2100	2940	4400	7450
0,030	$Q =$	1080	1220	1370	1870	2750	4060	6180
0,070	$Q =$	777	840	941	1290	1890	3301	4200 (90°)
0,100	$Q =$	597	690	803	1010	1480	2810	3850 (90°)
0,200	$Q =$	384	460	548	820	1200	1900	2500 (90°)
0,300	$Q =$	243	305	370	658	965	1410	1800 (90°)
0,400	$Q =$	178	—	317	504	704	1030	1495
0,750	$Q =$	146	—	172	200	231	206	302
3. n-C_4H_9COOH/H_2O (n-Valeriansäure).								
0	$Q_0 =$	3000	—	3200	3710	5610	9900	—
0,002	$Q =$	3320	—	3640	4200	6200	10300	—
0,004	$Q =$	2730	—	3560	4760	6355	10100	—
0,006	$Q =$	1090	—	1750	2930	5740	—	—
0,012	$Q =$	662	—	835	1050	1940	4530	—
0,020	$Q =$	440	—	550	742	1300	1980	—
0,030	$Q =$	374	—	440	551	1000	1240	—
0,060	$Q =$	234	—	319	379	620	810	—
0,120	$Q =$	155	—	182	256	348	403	—
4. n-$C_5H_{11}COOH$ (n-Capronsäure).								
0	$Q_0 =$	2700	—	2750	3460	5140	8490	—
0,002	$Q =$	1850	—	2600	3570	4960	8610	—
0,003	$Q =$	1100	—	1630	2525	4310	8360	—
0,005	$Q =$	623	—	840	1560	2590	3790	—
0,008	$Q =$	380	—	556	854	1275	2020	—
0,010	$Q =$	354	—	429	594	814	1250	—
0,015	$Q =$	177	—	229	291	420	491	—
0,025	$Q =$	89,2	—	104	120	137	156	—
5. n-$C_6H_{13}COOH$ (n-Heptylsäure).								
0	$Q_0 =$	2860	—	3230	3900	—	—	—
0,0008	$Q =$	724	—	1570	3860	6610	9540	—
0,0010	$Q =$	609	—	1160	3030	6070	9120	—
0,0020	$Q =$	538	—	840	1620	3000	3210	—
0,0040	$Q =$	176	—	417	1115	1570	1310	—
0,0080	$Q =$	96,1	—	198	629	669	448	—

Betrachten wir jetzt die Abhängigkeit der Adsorptionswärme Q_c[1]) von T und c. Unsere Formel (1) kann man auch wie folgt schreiben:

$$Q = RT \frac{G - T\frac{\partial G}{\partial T}}{G}. \qquad (23)$$

Früher habe ich aber gezeigt[1]), daß die Grenz- bzw. Oberflächenaktivität $G_c = f(T)$ als Funktion der Temperatur im allgemeinen ein Maximum, welches sich mit c verschiebt, aufweisen muß, d. h. bei $T < T_{max}$, $\frac{\partial G}{\partial T} > 0$ ist, bei $T = T_{max}$, $\frac{\partial G}{\partial T} = 0$ und bei $T > T_{max}$ ist $\frac{\partial G}{\partial T} < 0$. Der Ausdruck $G - T\frac{\partial G}{\partial T}$ kann aber nur positiv sein, da man aus (14) und aus $G = RT\frac{\Gamma}{c}$,

$$G - T\frac{\partial G}{\partial T} = -RT^2\frac{1}{c}\frac{\partial \Gamma}{\partial T} > 0; \qquad (24)$$

hat (die Adsorptionsmenge Γ nimmt stets mit T ab, $\frac{\partial \Gamma}{\partial T} < 0$); demnach ist $Q > 0$ und kann $\gtrless RT$ sein. Für kleine c, ist $T\frac{\partial G}{\partial T} < 0$ und $Q > RT$, für größere c aber kann $T\frac{\partial G}{\partial T} = 0$ oder > 0 sein; dann wird $Q = RT$ (bei $T = T_{max}$) oder $< RT$.

$Q = f(c)$ kann ein Maximum haben, da $\left|\frac{\partial \Gamma}{\partial T}\right| = \varphi(c)$ ein solches hat[2]). $\left(\left|\frac{\partial \Gamma}{\partial T}\right| = -\frac{\partial \Gamma}{\partial T}\right)$.

Für $\frac{\partial Q}{\partial c}$ haben wir aus (15):

$$\frac{\partial Q}{\partial c} = \frac{RT^2}{\Gamma}\left(\frac{\partial}{\partial c}\left|\frac{\partial \Gamma}{\partial T}\right| - \frac{1}{\Gamma}\frac{\partial \Gamma}{\partial c}\left|\frac{\partial \Gamma}{\partial T}\right|\right). \qquad (25)$$

Hier ist das letzte Glied immer positiv $\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial c} > 0,\ \left|\frac{\partial \Gamma}{\partial T}\right| = -\frac{\partial \Gamma}{\partial T} > 0\right)$, das erste aber bei kleinen c $\left(\text{für welche } \frac{1}{\partial c}\left|\frac{\partial \Gamma}{\partial T}\right| > 0\right)$ positiv, bei größeren c wird es negativ. Bei genügend großen c, $\frac{\partial Q}{\partial c}$ ist immer < 0, und Q muß sehr klein sein, da bei Sättigung der Schicht $\frac{\partial \Gamma}{\partial T} \to 0$

1) Die Änderung der isosterischen Wärme Q_c (siehe F. (10)) mit T und c wird in einer weiteren Mitteilung behandelt werden.

2) In Kürze wird eine detaillierte Abhandlung über die Form und Eigenschaften der $\sigma(T)$-, $G(T)$- und $\Gamma(T)$-Kurven von mir veröffentlicht werden.

streben wird $\left(\operatorname{Lim}_{c\to\infty}\frac{\partial\Gamma}{\partial T}=0\right)$. (Siehe die Tabelle).

Formel (15) zeigt, daß Q im allgemeinen mit T zunimmt, da nach (15):

$$\frac{\partial Q}{\partial T}=\frac{RT^2}{\Gamma}\left(\frac{2}{T}\frac{\partial\Gamma}{\partial T}+\frac{1}{\Gamma}\left(\frac{\partial\Gamma}{\partial T}\right)^2-\frac{\partial^2\Gamma}{\partial T^2}\right). \quad (26)$$

Die ersten zwei Glieder in (26) sind immer >0; das dritte — kleinste — Glied $\frac{\partial^2\Gamma}{\partial T^2}$ kann aber bei kleinen c positiv sein, jedoch bei größeren c (und nicht zu hohen T) wird $\frac{\partial^2\Gamma}{\partial T^2}<0$; folglich ist im allgemeinen $\frac{\partial Q}{\partial T}>0$ (siehe die oben angeführte Tabelle), bei höheren T aber, wenn die ersten Glieder in (26) klein sind, und $-\frac{\partial^2\Gamma}{\partial T^2}=\frac{\partial}{\partial T}\left(-\frac{\partial\Gamma}{\partial T}\right)<0$ ist, muß $Q(T)$ durch ein Maximum gehen und dann abfallen (siehe die Tabelle V).

Vor kurzem ist in dieser Zeitschrift eine Mitteilung von H. Cassel (Physik. Zeitschr. **26**, 862, 1925) veröffentlicht worden. Betrachten wir die Grundformel des Herrn Cassel (Formel 3a, S. 863 seiner Mitteilung) so finden wir, daß man sie aus meiner im Jahre 1924 gegebenen allgemeinen Formel bei der Bedingung $G=\frac{\Delta\sigma}{c}$ leicht erhalten kann (siehe Formeln (1) und (22—23) dieser Arbeit). Die anderen Formeln Cassels bestätigen unsere Behauptung, daß für sehr verdünnte Lösungen, für welche alle seine Formeln ausgeführt sind $Q=-\Delta U$ ist. (Siehe S. 826 dieser Arbeit, F. 8).

Wenn man zu meiner Formel (1) für Q nur die wohlbekannte Gibbssche Zustandsgleichung für eine verdünnte Schicht: $\Delta\sigma=RT\Gamma$ hinzufügt, so erhält man alle in der Casselschen Mitteilung angeführten Formeln[1]).

1) H. Cassel schreibt in einer Bemerkung der bereits erwähnten Mitteilung (S. 863, Bemerk. 5): „P. Rehbinder (Zeitschr. f. physik. Chemie III. 462, 1924), hat bei dem Versuch, diesen Zusammenhang (d. h. die Frage über die Adsorptionswärme bzw. Adsorptionspotential P. R.) zu klären, freie Energie und gesamte Energie verwechselt" (!). Diese Behauptung ist von Herrn Cassel weiter nicht begründet und wie die Resultate der vorliegenden Arbeit deutlich zeigen, liegt hier seinerseits ein Irrtum vor. Herr Cassel hat augenscheinlich meiner von ihm zitierten Arbeit nicht die genügende Aufmerksamkeit gewidmet, da er auf S. 863 schreibt: „Leider sind die bisher ausgeführten Messungen der Temperaturkoeffizienten der Oberflächenspannung von Lösungen nicht genügend genau, um Gleichung (3a) zur Berechnung von U (d. h. von Q, P. R.) benutzen zu können" — obgleich beinahe meine ganze Arbeit von der möglichst genauen Bestimmung der Oberflächenspannung von Lösungen bei verschiedenen Temperaturen handelt. Wie mir bekannt, sind ähnliche Messungen bis jetzt nicht veröffentlicht worden; doch ungeachtet dessen wird meine Arbeit von Herrn H. Cassel an dieser Stelle nicht erwähnt.

Zusammenfassung.

1. Für den Fall, wo die Oberflächenschicht wie auch die Lösung verdünnt sind, ist die von mir vorgeschlagene Formel für die Adsorptionswärme (1) aus bekannten thermodynamischen Gleichungen ohne irgendwelche spezielle Annahmen ausführbar.

2. Nach dieser Formel und mit Hilfe der früher gemessenen Oberflächenspannungswerte, sind die Adsorptionswärmen für einige Lösungen oberflächenaktiver Stoffe berechnet worden.

3. Die Formel:

$$Q=\frac{1}{\Gamma}\left(\Delta\sigma-T\frac{\partial\Delta\sigma}{\partial T}\right)$$

erscheint hiernach als Spezialfall meiner allgemeinen Formel, wenn $-\frac{\partial\sigma}{\partial c}=G=\frac{\sigma_0-\sigma}{c}$ ist, d. h. wenn wir nur den gradlinigen Anfangsteil der $\sigma-c$-Kurve betrachten.

4. Aus der in 1. erwähnten Formel sind einige Folgerungen über den Zusammenhang zwischen Q, Γ und c und über die Form der Abhängigkeit der Adsorptionswärme von der Temperatur und Konzentration gezogen worden.

Moskau, Institut f. Physik und Biophysik, 3. Miusskaja Straße, 3. März 1926.

(Eingegangen 25. Oktober 1926.)

Das Raumgitter von Permalloy.

Von R. Forster.

Mit Hilfe der Röntgenanalyse wurde die Struktur des von den Bell Telefon Laboratories hergestellten, magnetisch so interessanten Permalloys, einer Legierung von 78 Proz. Nickel und 22 Proz. Eisen festgestellt. Das verwendete Material war auf elektrolytischem Wege aus einer Lösung niedergeschlagen, in der die Konzentrationen der Bestandteile so gewählt waren, daß das gewünschte Verhältnis auf 0,05 Proz. genau erreicht wurde. Das elektrolytisch niedergeschlagene Metall lag in Form eines Blättchens von der Dicke von 0,02 mm vor und es wurde an einem schmalen Streifen eine Debye-Scherrer-Aufnahme mit Kupfer K_α-Strahlung gemacht. Die Auswertung derselben ergab für das Gitter das flächenzentrierte kubische, wie bei Ni, nur mit dem Unterschied, daß durch den Eisengehalt die Würfelkante auf 3,56 Å vergrößert ist. Es steht dies in sehr guter Übereinstimmung

mit der an einer Legierung von 30 Proz. *Ni* und 70 Proz. *Fe* gefundenen Vergrößerung der Kantenlänge auf 3,60 Å[1]).

Wie man sieht, ist also das Röntgenbild vollkommen unabhängig von den magnetischen Eigenschaften des Materials; denn die ausgesprochen hohe Anfangspermeabilität des Permalloys kommt hier in keiner Weise zum Ausdruck.

Es zeigt sich, daß bei den *Ni-Fe*-Legierungen die Würfelkante mit zunehmendem *Fe*-Gehalt immer größer wird. Nach den vorliegenden Untersuchungen wächst die Gitterkonstante von 3,54 Å (reines *Ni*), proportional mit dem Gehalt an *Fe*, bis zu 3,63 Å (reines *γFe*, korrigiert auf gewöhnliche Temperatur). Es ist also die Additivität der Gitterkonstanten auch bei diesen Nickel-Eisenlegierungen vorhanden, analog wie bei den Kupfer-Goldlegierungen.

1) L. W. Mc Keehan, Phys. Rev. **21**, 402, 1923.

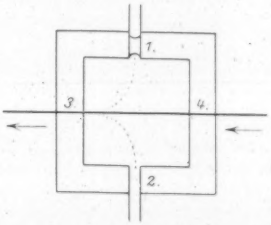
Zürich, Physikalisches Institut der Eidgen. Technischen Hochschule.

(Eingegangen 9. November 1926.)

Ein einfacher Vorlesungsversuch zur inneren Reibung der Gase.

Von Karl Przibram.

Der folgende Versuch stützt sich auf eine ältere Arbeit des Verfassers[1]) und wird vielleicht manchem Fachkollegen für Vorlesungszwecke nicht unwillkommen sein. Ein quadratischer Messingrahmen, etwa 5 mm dick, mit einer Öffnung von etwa 2 cm Seitenlänge, der zweckmäßigerweise mit einem Fortsatz zum Einspannen in ein Stativ versehen ist, wird beiderseits durch aufgekittete Glasplatten verschlossen, so daß er ein Luftvolumen von etwa 2 cm^3 einschließt. In diesen Hohlraum führen 4 Öffnungen (1, 2, 3, 4 in der Figur). Durch 3 und 4 ist ein mit leichter Reibung in der Achse des Apparates verschiebbarer, steifer Messingdraht gezogen. Der Apparat wird erst durch Einblasen von Luft, die durch eine Ammoniakwasser enthaltende Waschflasche streicht, durch 2 mit Ammoniak beschickt und hierauf eine Kapillare mit einem Tropfen Salzsäure bei 1 aufgesetzt. Das Ganze wird projiziert. Man sieht dann einen Salmiaknebelstreifen am Drahte vorbei herabsinken. Zieht man nun den Draht in der Richtung des Pfeiles, so nimmt der Nebelstreif die punktiert gezeichnete Form an (vorausgesetzt,



daß die Geschwindigkeit des Drahtes groß ist gegen die Sinkgeschwindigkeit der Salmiakteilchen); zieht man den Draht in die entgegengesetzte Richtung, so stülpt sich auch der Nebelstreif in diese Richtung um und dieses Spiel kann beliebig wiederholt werden. Der Verlauf des Nebelstreifens veranschaulicht die Abnahme der Geschwindigkeit der Luftschichten mit wachsender Entfernung vom bewegten Draht und der unbefangene Beobachter erhält den Eindruck der Bewegung in einer zähen Flüssigkeit.

Wien, 6. November 1926.

(Eingegangen 8. November 1926.)

1) K. Przibram, Wien. Ber. (IIa) **121**, 2333, 1912.

Nachtrag zur Arbeit „Über die Druckabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten einiger Gase und Dämpfe bei niederen Drucken"[1]).

Von Karl Wolf.

Der in obiger Arbeit Fig. 3 festgestellte Knick der Druckabhängigkeitskurve von Ammoniakgas ist auf einen geringen Wasserdampfgehalt des benutzten Gases zurückzuführen. Bei sorgfältigster Trocknung zeigt die Kurve einen ebenso geraden Verlauf wie CO_2, N_2, O_2, H_2.

1) Physik. Zeitschr. **27**, 588, 1926.

München, Physikal. Institut der Universität.

(Eingegangen 18. November 1926.)

VORTRÄGE UND DISKUSSIONEN VON DER 89. VERSAMMLUNG DEUTSCHER NATURFORSCHER UND ÄRZTE IN DÜSSELDORF.

Adolf Smekal (Wien), Über spontane „strahlungslose" Quantenvorgänge.

Die radioaktiven, sowie die im Röntgengebiete auftretenden Fälle von spontaner Korpuskularemission abgeschlossener Atomsysteme („primäre" und „sekundäre" β-Strahlen, α-Strahlen, „tertiäre" Röntgen-Elektronenstrahlen usw.) sind bisher auf zweierlei Art in den Kreis bewährter Quantenvorstellungen einzuordnen gesucht worden. Einerseits wurde angenommen, daß diese Vorgänge eine neue Art von Quantenprozessen, nämlich strahlungslos verlaufende Quantenübergänge darstellen[1]), etwa von der Beschaffenheit der Klein-Rosselandschen Stöße zweiter Art bei unabgeschlossenen Atomsystemen[2]). Anderseits hat die ältere, insbesondere auf Ellis und Meitner zurückgehende Auffassung vorausgesetzt, daß Korpuskularemissionen vor allem durch „innere", an einem lichtaussendenden Atomsystem selbst stattfindende lichtelektrische Wirkung zustandekommen kann, wobei die Strahlungslosigkeit nur eine scheinbare wäre. Beide Deutungen sind offenbar nicht restloser Anwendbarkeit fähig. Nach der „strahlungslosen" Auffassung müßte die kontinuierliche Primäremission der β-Strahler auf selbständige Weise behandelt werden, für die „lichtelektrische" Deutungsmöglichkeit kommt auch noch die α-Strahlung hinzu, welche einer unabhängigen Erklärung bedarf. Bei genauerer Prüfung aber zeigt sich, daß außer diesem Mangel an allgemeiner Anwendbarkeit gegen beide Deutungsversuche schwerwiegende Bedenken geltend gemacht werden können, welche eine völlige Abkehr von ihnen zu erheischen scheinen.

Was zunächst die „strahlungslose" Auffassung anbetrifft, so überzeugt man sich leicht, daß der zu strahlungsloser Ausstoßung einer Korpuskel durch ein Atomsystem inverse Elementarprozeß schon aus allgemeinen kinetischen Gründen keine endliche Wahrscheinlichkeit besitzt. Offenbar handelt es sich hier um die gleiche Schwierigkeit, welche der Annahme strahlungsloser Vereinigung eines Paares von zusammenstoßenden Atomen beim gewöhnlichen Zweierstoß in den Erhaltungssätzen entgegensteht — eine Schwierigkeit, die sich ohne die heute kaum mehr zulässige Preisgabe der Erhaltungssätze in ihrer strengen Form nicht beheben läßt. Wenn die strahlungslose Bindung von Korpuskeln durch ein Atomsystem mit endlicher Wahrscheinlichkeit nicht möglich ist, dann muß aber Gleiches auch für den Gegenprozeß gefolgert werden, der somit für die ihm zugedachte Rolle unverwendbar wird.

An der „lichtelektrischen" Auffassung hat von allem Anfang an befremdet, daß sie die Aufeinanderfolge zweier Elementarprozesse (Emission und lichtelektrische Absorption) postulieren muß, welche am gleichen Atomsystem experimentell nicht trennbar sind[1]). Jedenfalls aber wird man erwarten dürfen, daß ihr zufolge neben der Korpuskularemission auch jene Strahlung nachweisbar ist, welcher die lichtelektrische Entstehung der ersteren zugeschrieben wird. Während dies im allgemeinen zuzutreffen scheint, haben besondere experimentelle Untersuchungen gezeigt, daß es für einzelne sekundäre β-Linien von radioaktiven Elementen nicht der Fall ist[2]). Ein anderer Widerspruch von allgemeiner Tragweite ergibt sich aus dem Umstand, daß die für die hypothetische „innere" lichtelektrische Wirkung maßgebenden Absorptionskoeffizienten weder größenordnungsmäßig, noch hinsichtlich ihrer qualitativen Abhängigkeit von der angenommenen Wellenlänge[3]) und

1) A. Smekal, Zeitschr. f. Phys. **10**, 275, 1922 (radioaktive Korpuskularemission); S. Rosseland, Zeitschr. f. Phys. **14**, 173, 1923, § 1 (Röntgen-Elektronenemission).

2) A. Smekal, l. c. S. 280, Anm. 1; S. Rosseland, l. c.

1) A. Smekal, Zeitschr. f. Phys. **25**, 265, 1924, § 2.

2) Vgl. die inzwischen erschienene ausführliche Arbeit des Verf. über den vorliegenden Gegenstand. Ann. d. Phys. **81**, 391, 1926, wo die hierhergehörigen Beispiele aus dem β-Linienspektrum des *RaB* (Ellis-Skinner) und *RaC* (Thibaud) eingehender besprochen sind.

3) Zu diesem Punkte ist — in Ergänzung der Annalenarbeit — hervorzuheben, daß es im *RaB*- und *RaC*-γ-Spektrum auch „Linien" gibt, welchen keine nachweisbare Korpuskularemission entspricht. Abgesehen von einer Andeutung beim *RaB* (l. c. S. 400, Anm. 2) sind hier vor allem die Ergebnisse zu nennen, welche E. Rutherford und E. N. da C. Andrade, Phil. Mag. **27**, 854; **28**, 263, 1914 bei der Ausmessung des (langwelligen) γ-Linienspektrums von *RaB* + *C* erhalten haben, und dessen Beziehung zu den β-Linienspektren dieser Körper. Wie aus einer noch so skeptischen Diskussion dieser Resultate (in bezug auf Meßgenauigkeit, Intensität und Ordnung der durch Kristallreflexion erhaltenen Linien) hervorzugehen scheint, bleibt immer eine Anzahl von γ-Linien übrig, welchen keine β-Linien entsprechen. Bemerkenswert ist auch, daß einige von diesen Linien dem Energieniveau-Schema des *RaB*-Kernes zwanglos eingeordnet werden konnten (C. D. Ellis und H. W. B. Skinner, Proc. Roy. Soc. A **105**, 185, 1924, Fig. 1), wo sie in Gesellschaft von γ-Frequenzen auftreten, deren zuge-

— im Röntgengebiete — von der Ordnungszahl des Elementes mit den Eigenschaften der gewöhnlichen Absorptionskoeffizienten übereinstimmen. Wenn man versucht, den Bruchteil a^* der „strahlungslosen" Röntgen-K-Vorgänge als Funktion der Ordnungszahl Z darzustellen, so zeigt sich, daß die von Kossel und Bothe aus den Messungen von Sadler, Barkla, sowie Bragg und Porter abgeleiteten Werte, vereinigt mit den kürzlich von Balderston und Auger gemessenen, innerhalb der Messungenauigkeiten durch die einfache Beziehung

$$a^* = \frac{16{,}2}{Z - 1} \qquad (1)$$

wiedergegeben werden können. (1) gilt den experimentellen Unterlagen gemäß zunächst nur für $18 \leq Z \leq 54$, liefert aber bis gegen das Ende des periodischen Systems fortgesetzt, prozentuell von Z nur mehr wenig abhängige a^*-Werte, welche auch mit den bei den radioaktiven Elementen von Meitner geschätzten größenordnungsmäßig übereinstimmen. Für den gewöhnlichen Absorptionskoeffizienten a von $K\alpha$-Strahlung in Atomen gleicher Ordnungszahl ergibt sich gegenüber (1) auf Grund bekannter Gesetzmäßigkeiten

$$a \sim \frac{\text{konst.}}{(Z-1)^2}, \qquad (2)$$

womit die behauptete qualitative Verschiedenheit von a^* und a unmittelbar deutlich wird[1]). — Ebenso wie anläßlich der „strahlungslosen" Deutung der Korpuskularemissionen kann man schließlich auch für die „lichtelektrische" Auffassupg die Frage nach der Häufigkeit ihrer Gegenprozesse aufwerfen; auch hier ist es klar, daß man für Prozeß und Gegenprozeß theoretisch nicht zu endlichen Wahrscheinlichkeiten gelangen kann[1]).

Um die aufgezählten Schwierigkeiten zu beseitigen, scheint kein anderer Ausweg übrig, als die betrachteten Arten von Korpuskularemissionen ebenso wie die primäre β-Emission radioaktiver Elemente als grundsätzlich strahlungsbedingte Elementarvorgänge aufzufassen. In der Tat scheint dieser Weg auch der einzige zu sein, welcher mit dem Korrespondenzprinzip und der Quantenmechanik verträglich ist. Denkt man sich die Fourier-Zerlegung der Bewegungsvorgänge eines abgeschlossenen Atomsystems mit festgehaltenem Schwerpunkt ausgeführt, so kann darin ein von den trigonometrischen Gliedern freier Term, welchem echte „strahlungslose" Spontan-Quantenübergänge korrespondieren könnten, nicht auftreten; dies entspricht dem Umstande, daß ein abgeschlossenes klassisch-elektromagnetisches Atommodell nur mit Strahlung verknüpfte innere Bewegungen ausführen kann. Aus dieser Überlegung folgt demnach, daß strahlungslose Spontanvorgänge ohne eine fundamentale Neuerung auch in der Quantentheorie nicht möglich sind. Man muß also voraussetzen, daß auch jene korpuskularen Emissionsvorgänge, deren Energiebilanzen nach den bisherigen Messungen für ihre Strahlungslosigkeit zu sprechen schienen, mit einer wenn auch geringfügigen Ausstrahlung verknüpft sind. Eingehendere korrespondenzmäßige Betrachtung[2]) zeigt, daß eine solche „Strahlungsarmut" tatsächlich bei allen hier in Frage kommenden Fällen vorauszusehen ist, bis auf die schon von Anfang an ausgenommene primäre radioaktive β-Emission — wie es qualitativ auch der Erfahrung entspricht.

Die Besonderheit, durch welche die betrachteten „strahlungsarmen" Quantenvorgänge ausgezeichnet sind, besteht darin, daß sie in ihrer Gesamtheit die spontane Ausstrahlung kontinuierlicher Spektren mit dem gleichzeitigen Auftreten von kontinuierlicher Korpuskularemission hervorbringen. Im Gegensatz zu ihnen waren die bisher aufgetretenen

hörige β-Linien vorhanden sind. Ähnliche Schlüsse ergeben sich aus dem jüngst von D. Skorbeltzyn, Nature 118, 533. 1926 gezogenen Vergleich zwischen der von ihm gemessenen Intensitätsverteilung im kurzwelligen γ-Spektrum des RaC und den β-Strahldaten. (Zusatz bei der Korrektur.)

1) Gegen diesen Vergleich von (1) und (2) läßt sich der Einwand erheben, daß die hypothetische „innere" lichtelektrische Wirkung bei (1) an solchen Atomen stattfinden müßte, welchen ein L-Elektron fehlt, während (2) die Absorption in einem normalen, nicht röntgenangeregten Atom voraussetzt. Obgleich dieser Unterschied von prinzipiellem Interesse ist, besteht beim gegenwärtigen Stand des Wissens keine erkennbare Aussicht, etwa durch ihn den Gegensatz zwischen (1) und (2) aufklären zu können. — Wie der Verf. einer ihm eben zugänglich gewordenen Veröffentlichung entnimmt, ist der erwähnte Unterschied auch von H. Robinson, Nature 118, 224. 1926, bemerkt und überdies experimentell nachgewiesen worden. Die Feststellung Robinsons, daß für $M\varepsilon$ bei „äußerer" Absorption L_{I} gegenüber $L_{\mathrm{II}} + L_{\mathrm{III}}$ bevorzugt ist, während sich bei „innerer" Absorption $L_{\mathrm{II}} + L_{\mathrm{III}}$ als wirksamer erweist, belegt neuerlich und in tiefergehender Weise den oben hervorgehobenen Gegensatz zwischen diesen beiden Arten von Elementarvorgängen. Zur Frage der Zulässigkeit des Vergleiches von (1) und (2) ergeben sich jedoch dadurch keine neuen Gesichtspunkte, daß sowohl (1) als (2) nur für die Gesamtabsorption in der L-Schale maßgebend sind. (Zusatz bei der Korrektur.)

1) Dürfte man für die „innere" Absorption wenigstens die gewöhnlichen Absorptionskoeffizienten a für zulässig erklären, so käme man zu endlichen, aber um viele Zehnerpotenzen zu geringen Wahrscheinlichkeiten; die obige Folgerung bedeutet daher, daß die Annahme der „inneren" Absorption bereits an sich unzulässig ist. Auch die Annahme „unscharfer" Quantenzustände führt zu keiner wesentlichen Änderung.

2) Vgl. dazu die Annalenveröffentlichung, wo auch das Verhältnis zu einer früheren, weniger weitgehenden Überlegung Rosselands besprochen wird.

kontinuierlichen Emissionsspektren stets mit korpuskularen Anlagerungsvorgängen verknüpft. Überträgt man diesen Gegensatz auf jene Stoßvorgänge, mit welchen die Erscheinungen der Molekülbildung und des Molekülzerfalles zusammenhängen, so kann auch hier das Auftreten kontinuierlicher Emissionsspektren vorausgesehen werden, die mit korpuskularen Zerfallsprozessen — spontaner Dissoziation — verbunden sind[1]).

1) Das Auftreten solcher Spontanprozesse wurde in der Literatur (aus andersartigen Gründen) bereits mehrfach diskutiert, doch scheint ein sicherer Nachweis vorläufig nicht vorzuliegen. Vgl. dazu diesbezügliche Bemerkungen bei J. Franck und P. Jordan, Anregung von Quantensprüngen durch Stöße. Berlin, Springer 1926, oder den gleichnamigen Bericht in Geiger-Scheel, Handbuch der Physik, Band XXIII, Kapitel 7. Berlin, Springer 1926.

Karl Lichtenecker (Reichenberg-Prag), Die Theorie des Mischkörpers und die logarithmische Mischungsregel.

Inhalt:

I. Die logarithmische Mischungsregel für zwei- und dreidimensionale Aggregate.
II. Elektrische Leitfähigkeit künstlicher Gold-Silber-Aggregate nach Brooks.
III. Wärmeleitfähigkeit von Legierungen.
IV. Dielektrizitätskonstanten, gemessen von M. Grützmacher.
V. Anwendung der logarithmischen Mischungsregel zur Vorausbestimmung des Brechungsexponenten von Gläsern.
VI. Kochsalz-Wasser-Lösungen, gemessen von F. Schütt.

Die Aufgabe einer Theorie des Mischkörpers besteht darin, aus dem Mischungsverhältnis der Bestandteile und aus den Eigenschaften derselben die Eigenschaften des Mischkörpers herzuleiten.

Dabei sei die Beschränkung eingeführt, daß es sich nur um vektorielle Eigenschaften des Mischkörpers handelt, für welche die Gesetze der stationären Strömung anwendbar sind. Die hierfür früher aufgestellten Mischregeln haben sowohl vom theoretischen Standpunkt, als auch von dem der praktischen Anwendung versagt. Vom theoretischen Standpunkt aus ist für eine Mischungsregel zweierlei zu verlangen. Die eine Forderung besteht darin, daß sie allgemein nicht zusammenfallen kann mit der Mischungsregel für skalare Eigenschaften wie spez. Wärme und dergl., der sogenannten Gesellschaftsregel. Wie man unmittelbar sieht, erfüllt diese Forderung die Newtonsche Formel, die auf der Konstanz des Ausdruckes

$$\mathfrak{N}' = \frac{\varepsilon - 1}{\varrho} = \frac{n^2 - 1}{\varrho}$$

aufgebaut ist, nicht für die Dielektrizitätskonstante. Die nach Beer bzw. Dale-Gladstone genannte Mischungsregel, die auf der Konstanz des Ausdruckes

$$\mathfrak{N}'' = \frac{\sqrt{\varepsilon} - 1}{\varrho} = \frac{n - 1}{\varrho}$$

beruht, erfüllt die genannte Forderung nicht für den Brechungsexponenten.

Die verbreitetste und theoretisch am meisten behandelte Mischungsregel schließlich beruht auf der Konstanz des Ausdruckes von Clausius-Mosotti, bzw. von Lorenz-Lorentz:

$$\mathfrak{N}''' = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{1}{\varrho} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{\varrho}$$

Die hierauf aufgebaute Mischungsregel jedoch widerspricht, wie seinerzeit Wiener[1]) gezeigt hat, dem Gesetz der stationären Strömung insofern, als die Formel bei einer proportionalen Änderung der Eigenschaftswerte beider Bestandteile nicht auch eine proportionale Änderung der Eigenschaftswerte für den Mischkörper liefert, während doch natürlich der Kraftlinien- und Niveauflächenverlauf im Innern des Mischkörpers nur von dem Verhältnis, nicht aber von den Absolutwerten der Eigenschaftsgrößen abhängig sein kann. Damit ist eine zweite grundsätzliche Forderung gegeben, der das allgemeine Mischungsgesetz für vektorielle Eigenschaften vollständig durchmischter Körper entsprechen muß. Weder die genannten 3 Mischungsregeln, noch auch weitere, welche durch Einführung willkürlicher Konstanten ohne physikalische Bedeutung eine größere Anschmiegungsfähigkeit der Mischungsregel an die experimentell gemessenen Werte anstrebten, haben sich zur Darstellung des gemessenen Zahlenmaterials als geeignet erwiesen. Dies ist auch noch in jüngster Zeit von zahlreichen Autoren, die sich darum bemüht haben, mit Nachdruck festgestellt worden. Demgegenüber konnte der Vortragende zeigen, daß eine grundsätzlich neue Mischungsregel, welche auf der Konstanz des Ausdruckes

$$\mathfrak{N}^{IV} = \frac{\log \varepsilon}{\varrho}$$

beruht, und mit Berücksichtigung einer allfälligen Volumskontraktion oder Volumsvergrößerung somit lautet

$$\frac{p}{\varrho} \log \varepsilon = \frac{p_1}{\varrho_1} \log \varepsilon_1 + \frac{p_2}{\varrho_2} \log \varepsilon_2,$$

sowohl den oben angeführten theoretischen Forderungen genügt, als auch bei den zahlreichen, bisher untersuchten Mischreihen die verschiedenen Materialeigenschaften: Elektrischen

1) O. Wiener, Die Theorie des Mischkörpers für das Feld der stationären Strömung. Abhandl. d. Leipziger Akad. **52**. 509, 1912.

Leitwiderstand, elektrische Leitfähigkeit, Dielektrizitätskonstante und Brechungsexponenten bei Abwesenheit sekundärer Erscheinungen einheitlich mit sehr weitgehender Genauigkeit wiedergibt[1]). Das daraufhin zu untersuchende experimentelle Material ist ganz außergewöhnlich umfangreich, und seine vollständige Bearbeitung wird noch längere Zeit und zahlreiche Mitarbeiter aus den einzelnen Sondergebieten erfordern. Zweck des Vortrages ist lediglich, aus zum Teil noch unveröffentlichten oder in Gang befindlichen Arbeiten einige beachtenswerte Ergebnisse zusammenzustellen.

I. Die logarithmische Mischungsregel für zwei- und dreidimensionale Aggregate.

Die Geltung der logarithmischen Mischungsregel für zweidimensionale Aggregate erhielt in der letzten Zeit eine neue Stütze durch eine Mitteilung in der eben erschienenen Ambronn-Festschrift[2]). Wie in derselben gezeigt ist, fällt bei binären Gemischen, bei denen die Eigenschaftswerte der beiden Bestandteile nur wenig voneinander verschieden sind, der aus der logarithmischen Formel sich ergebende Wert im ganzen Konzentrationsbereich von 0 bis 100 Proz. in zweiter Näherung zusammen mit dem Mittelwert aus den bekannten Maxwell-Rayleighschen Schranken, die sich durch Zerlegung des ausgedehnten Leiters nach Äquipotentialflächen bzw. Stromlinien ergeben. Für dreidimensionale Aggregate ist es allerdings erforderlich, falls die Eigenschaftswerte der beiden Bestandteile merklich voneinander abweichen, statt der wirklichen Raumverhältnisse der Bestandteile reduzierte Raumanteile einzuführen, wie in früheren Arbeiten ausführlich dargelegt ist. Es hat sich jedoch gezeigt, daß die so sich ergebende „räumliche Korrektur" nicht in jedem einzelnen Falle durch Ermittlung der reduzierten Raumanteile festgestellt zu werden braucht, sondern daß es genügt, für die einzelnen Verhältniswerte der Komponentaleigenschaften und für die verschiedenen Raumverhältnisse die „räumliche Korrektur" ein für allemal zu bestimmen, wie in der beigegebenen Kurve für das Eigenschaftsverhältnis $\varepsilon_1 : \varepsilon_2 = 1 : 2$ beispielsweise dargestellt ist (Fig. 1). Es braucht also auch bei den praktisch selbstredend allein in Betracht kommenden dreidimensionalen Aggregaten nur die einfache logarithmische Mischungsregel wie bei den zweidimensionalen Aggregaten angewendet zu werden, die insbesondere im Vergleich zu der Formel von Lorenz-Lorentz eine außerordentlich bequeme und zeitsparende numerische Berechnung zuläßt. Die Räumlichkeitskorrektur kann dann einfach nachträglich an den aus der einfachen logarithmischen Formel berechneten Werten angebracht werden.

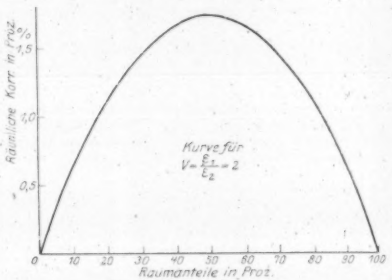


Fig. 1. Die räumliche Korrektur als Funktion des Mischungsverhältnisses (Möldner).

II. Elektrische Leitfähigkeit künstlicher Gold-Silber-Aggregate nach Brooks.

Zur Entscheidung der Frage, ob der z. B. bei Silber-Goldlegierungen auftretende hohe sekundäre Zusatzwiderstand vielleicht von thermoelektrischen Kräften an den Materialgrenzen im Innern der Legierungen herrührt, hat Brooks[1]) Gold-Silberpulver unter Drucken bis zu 6000 Atmosphären zu einem einheitlichen metallischen Block zusammengeschweißt und den Widerstand einer solchen künstlichen Mischreihe untersucht. Die genannte Arbeit begnügt sich festzustellen, daß die so hergestellten künstlichen Aggregate keine Spur der erwarteten Widerstandserhöhung zeigen, sondern daß der elektrische Leitwiderstand der Mischreihe annähernd mit der Konzentration proportional verläuft. Betrachtet man die angegebenen Werte jedoch näher, so zeigt sich, daß die gefundenen Punkte nicht auf einer Geraden liegen, sondern auf einer Kurve. Der nach der logarithmischen Mischungsregel sich ergebende Wert für 50 proz. Volumskonzentration ist gleich dem geometrischen Mittel aus den beiden spezifischen Widerständen

$$w_1 = 0{,}22 \quad w_2 = 0{,}5,$$

somit $w_{50\,\text{Proz.}} = \sqrt{w_1 w_2} = 0{,}3316$. Mit Berücksichtigung der Räumlichkeitskorrektur, die eine Erhöhung der Leitfähigkeit, also eine Verringerung des Widerstandes hervorbringt, ergibt sich 0,32 in voller Übereinstimmung mit den von Brooks gemessenen Werten. Es folgt das Ergebnis: Die

1) K. Lichtenecker, Sammelbericht mit Literaturangabe in der Physik. Zeitschr. **27**, 115, 1926.

2) K. Lichtenecker, Kolloidchem. Beihefte, Ambronn. Festschrift, 1926, S. 285.

1) Brooks, Physik. Zeitschr. **11**, 471, 1910.

von Brooks untersuchten Gold-Silber-Pulver folgen genau dem logarithmischen Mischungsgesetz für räumliche, künstliche Aggregate (Fig. 2).

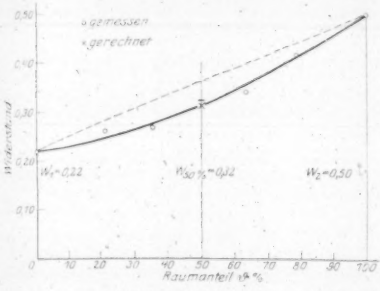


Fig. 2. Elektrischer Leitungswiderstand von grobkörnigen Gold-Silber-Gemischen.

III. Wärmeleitfähigkeit von Legierungen.

Zur Entscheidung der interessanten Frage, ob auch die Wärmeleitfähigkeitskurven von Legierungsreihen dem logarithmischen Mischungsgesetze folgen, liegen nur außerordentlich wenige

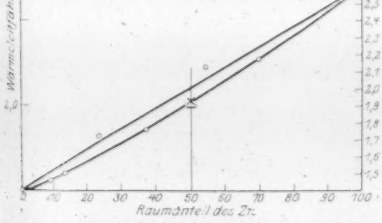


Fig. 3. Wärmeleitfähigkeit von *Zn-Sn*-Legierungen (F. A. Schulze).

Zahlenangaben vor. Ich entnehme dem soeben erscheinenden Band über „Wärmeleitfähigkeit von Legierungen" von F. A. Schulze aus Gürtlers Handbuch der Metallographie die nachstehende Figur, welche eine Meßreihe von F. A. Schulze betreffend Zink-Zinn-Legierungen darstellt. Die von F. A. Schulze gemessenen Leitfähigkeitswerte sind durch Ringe gekennzeichnet. Der der logarithmischen Mischungsregel entsprechende unkorrigierte Wert, also das geometrische Mittel der beiden Leitfähigkeiten für 50 proz. Volumskonzentration ist durch einen Strich, der korrigierte Wert durch ein liegendes Kreuz bezeichnet. Wie man sieht, liegt auch hier der gefundene Wert glatt auf der durch sechs gemessene Punkte gelegten Kurve, wobei allerdings zwei der gemessenen Punkte aus dem glatten Kurvenverlauf herausfallen. Hier müssen neue, möglichst genaue Messungen das Endergebnis bestätigen (Fig. 3).

IV. Dielektrizitätskonstanten, gemessen von M. Grützmacher.

Vor einiger Zeit hat M. Grützmacher[1]) die Dielektrizitätskonstanten von Flüssigkeitsgemischen mit großer Genauigkeit bestimmt. Grützmacher benutzt die Ergebnisse seiner Messungen, um die drei Formeln von Newton, Beer-Gladstone und von Lorenz-Lorentz zu prüfen. Das Ergebnis dieser Prüfung war nach ihm ein durchaus negatives: „Zusammenfassend können wir also sagen, daß weder die Silbersteinsche und die mit

$$\frac{\varepsilon-1}{\varrho}, \quad \frac{\sqrt{\varepsilon}-1}{\varrho}, \quad \frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\cdot\frac{1}{\varrho}$$

aufgestellten Mischungsregeln noch die Pulfrichsche die tatsächlichen Verhältnisse wiedergeben".

Das Ergebnis einer im Gange befindlichen Arbeit von Möldner ist folgendes:

1. Besteht zwischen den beiden Bestandteilen des binären Gemisches kein beträchtlicher Unterschied in der Dielektrizitätskonstanten, so ist die logarithmische Mischungsregel

$$\frac{p_1+p_2}{\varrho}\lg\varepsilon=\frac{p_1}{\varrho_1}\lg\varepsilon_1+\frac{p_2}{\varrho_2}\lg\varepsilon_2$$

glatt erfüllt, mindestens ebensogut wie die für diesen Sonderfall ja praktisch hinreichenden übrigen Mischungsformeln.

2. Besonderes Interesse hat jedoch die von Grützmacher gemessene Mischungsreihe Tetrachlorkohlenstoff–Chloroform. Hier ist der Unterschied der beiden Dielektrizitätskonstanten der Bestandteile so groß — 2,19 und 5,4 —, daß die logarithmische Formel in ihrer unreduzierten Form für zweidimensionale Aggregate nicht mehr ausreicht.

Vergleicht man in Tabelle I die von Grützmacher gemessenen Werte mit den Werten, die nach der unreduzierten logarithmischen Formel sich ergeben, so folgt wohl eine beträchtliche Überlegenheit auch schon der unreduzierten Mischungsformel gegenüber allen übrigen untersuchten Mischungsregeln; aber es zeigt sich noch eine systematische Abweichung, die beiderseits mit Null beginnend, für 40 Gewichtsteile Chloro-

[1]) M. Grützmacher, Über die Dielektrizitätskonstante von Flüssigkeiten. Zeitschr. f. Phys. **28**, 342, 1924.

form 2 Proz., und für 50 Gewichtsteile Chloroform, 2,3 Proz. erreicht. Wie Verfasser kürzlich angegeben hat[1]), beträgt für das (bei der betrachteten Mischreihe Tetrachlorkohlenstoff—Chloroform bestehende) Dielektrizitätskonstantenverhältnis $v = 2{,}3$, die Abweichung auf Grund gleicher Rechnung für 50 Proz. Volum-Mischungsverhältnis 2,2 Proz., somit besteht vollste Übereinstimmung mit dem experimentellen Ergebnis von Grützmacher.

Tabelle I.

Dielektrizitätskonstante des Gemisches Tetrachlorkohlenstoff—Chloroform nach Grützmacher (1924).

Gewichtsprozent Cl_4C	gemessen	Abweichung nach Newton	Lorenz-Lorentz	Beer-Gladstone	logarithmische Mischungsregel ohne Raumkofrektur	mit
0	5,042	0	0	0	0	**0**
20	4,333	+ 172	— 113	+ 92	— 35	+ **20**
40	3,741	+ 210	— 149	+ 74	— 87	— **15**
60	3,157	+ 225	— 127	+ 83	— 62	+ **1**
80	2,639	+ 163	— 49	+ 61	— 29	+ **8**
100	2,190	0	5	0	0	**0**
algebraische Summe der Abweichungen:		+ **770**	— **438**	+ **310**	— **213**	+ **14**

V. Anwendung der logarithmischen Mischungsregel zur Vorausbestimmung des Brechungsexponenten von Gläsern.

Auf meine Anregung hin hat Herr Prof. Dr. Weidert, damals Direktor des Sendlinger Glaswerkes der optischen Werke Goerz, die Liebenswürdigkeit gehabt, durch Herrn Dipl. Ing. Karmaus eine Doktorarbeit ausführen zu lassen, die der wissenschaftliche Leiter des Glaswerkes, Herr Dr. Jaeckel, betreut hat. Die Untersuchung führt den Titel „Chemische und physikalische Eigenschaften von Bleigläsern als Funktion ihrer Zusammensetzung“[2]).

Der eine Grenzkörper der Mischreihe war $PbO \cdot SiO_2$, dessen Brechungsexponent im reinen Zustande experimentell bisher nicht bestimmt werden konnte. Wie Karmaus feststellt, ist aus der Zusammensetzung und dem Brechungsexponenten der im Handel befindlichen Schwerflinte zu schließen, daß der nach der logarithmischen Mischungsregel des Vortragenden errechnete Brechungsquotient des Bleimetasilikates zutreffend ist. Um genau zwischen der logarithmischen Mischungsformel und der volumlinearen Beziehung (Dale-Gladstone) unterscheiden zu können, wurden die gefundenen Ergebnisse beider Berechnungsarten graphisch dargestellt. Als Abszisse wurden Gewichtsprozente PbO und als Ordinate die errechneten Brechungsexponenten des Bleimetasilikates eingetragen. Die Anfangsglieder jeder Kurve zeigen die durch den Ordinatenmaßstab stark übertriebenen Schwankungen. Bei den nach der logarithmischen Mischungsregel erhaltenen Resultaten liegen diese Schwankungen zu beiden Seiten einer wagrechten Geraden und die letzten, genauesten Punkte liegen fast in dieser Geraden selbst (Fig. 4).

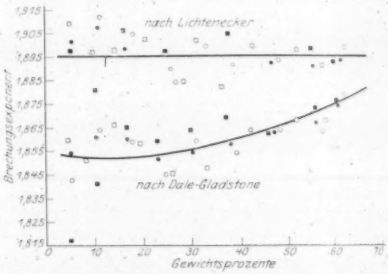


Fig. 4. Bestimmung des Brechungsindex von reinem Bleimetasilikat (Karmaus).

Die als lineare Funktion der Volumprozente errechneten Werte zeigen Schwankungen der gleichen Art, jedoch liegen die einzelnen Punkte nicht um eine wagrechte Linie, sondern um eine deutlich ansteigende angeordnet. Sie liefern also keinen einheitlichen Wert für den Brechungsexponenten des Bleimetasilikates. Daraus muß, wie genannte Arbeit hervorhebt, geschlossen werden, „daß dieser Mischungsformel ein systematischer Fehler zugrunde liegt, somit die Berechnung der Brechungsexponenten aus den Volumprozenten der Mischglieder, wie dies bisher allgemein in der Praxis der Fall war, falsch ist und daß für die Berechnung des Brechungsexponenten von Gläsern nur die logarithmische Mischungsregel in Frage kommt“, wie übrigens der Verfasser der Untersuchung, Herr Karmaus, auch an andern Aggregaten feststellte. Die Verwendung der logarithmischen Mischungsregel in der zitierten Arbeit konnte nicht nur den auf direktem Wege unzugänglichen Wert des Bleimetasilikates feststellen, sondern gestattete auch die Auffindung eines wichtigen grundsätzlichen Ergebnisses in der Bleiglasforschung insofern, als die Folgerung gezogen werden konnte, daß Bleigläser einfache Lösungen zweier Grenzgläser im unterkühlten Zustande darstellen.

1) K. Lichtenecker, Ber. d. Sächs. Akademie LXXVI, 1924, S. 17; Physik. Zeitschr. **25**, 669, 1924.
2) Dissert. Hannover, 1926.

Tabelle II.

Kochsalz-Wasser-Lösungen, gemessen von F. Schütt.

Gewichtsprozent Kochsalz	Volumprozent Kochsalz	$n_{gemessen}$	n_{log}	$n_{gemessen} - n_{log}$	Räuml. Korr.	Übrigbleibende Abweichung
24,0886	13,7	1,37789	1,37548	241	241	0
19,0903	10,64	1,36862	1,36669	193	188	— 5
14,0921	7,7	1,35959	1,35820	139	136	— 3
9,0944	5,0	1,35068	1,34979	89	88	— 1
4,9970	2,4	1,34191	1,34148	43	42	— 1
0,0	0,0	1,33316	1,33316	00	0	0

VI. Kochsalz-Wasser-Lösungen, gemessen von F. Schütt.

Über Kochsalzlösungen in Wasser hat F. Schütt[1]) sehr genaue Messungen angestellt. Die von Schütt gefundenen Werte für die einzelnen Konzentrationen sind in der Tabelle II unter $n_{gemessen}$ wiedergegeben. (Berechnet von Möldner.)

Die einfache logarithmische Mischungsregel

$$\frac{p}{\varrho} \log n = \frac{p_1}{\varrho_1} \log n_1 + \frac{p_2}{\varrho_2} \log n_2$$

liefert mit den angegebenen Werten

$$n = 1{,}33316 \text{ für Wasser,}$$

von 18,07° C und

$$n = 1{,}54416 \text{ für Kochsalz,}$$

und mit einem Dichtewert

$$s = 2{,}08377 \text{ für Kochsalz}$$

die in der nächsten Spalte mit n_{log} bezeichneten Werte. Die Abweichung zwischen beiden beträgt 241 Einheiten der fünften Dezimale, also 1,75 Promille des gemessenen Wertes für die Lösung größter Konzentration. Dies ist der Betrag, um den der berechnete Wert n_{log} zu klein ausfallen muß, wegen der Räumlichkeit (Dreidimensionalität) des Mischkörpers, welche die Leitfähigkeit, die Dielektrizitätskonstante und das Brechungsverhältnis gegenüber einem sonst gleichen flächenhaften Aggregat erhöht. Die dadurch bedingte Vergrößerung des Brechungsverhältnisses geht, wie sich zeigt, bei dem hier vorliegenden nur wenig von der Einheit verschiedenen Dielektrizitätskonstantenverhältnis bis zu den in Betracht kommenden Konzentrationen praktisch genau proportional mit den Volumprozenten des beigemengten Bestandteiles.

Ist also der Betrag von 241 Einheiten der fünften Dezimalstelle die „räumliche Korrektur", die an dem Wert n_{log} für die größte untersuchte Konzentration anzubringen ist, so ergeben sich die Korrekturen für die übrigen Werte n_{log} proportional den Volumprozenten, wie in der vorletzten Spalte der Tabelle II angegeben ist. Die übrigbleibenden Abweichungen in der letzten Spalte sind von der Größenordnung eines Hunderttausendstel, für die Brechungsquotienten der Mischungsreihe also innerhalb der Genauigkeitsgrenze der optischen Messungen. Es genügen übrigens auch Schwankungen der Temperatur um weniger als ein Grad Celsius während der Messungen, um sie hervorzurufen. Es ergibt sich also:

Die logarithmische Mischungsregel, bezogen auf räumliche Aggregate, vermag den Verlauf des Brechungsverhältnisses der Wasser-Kochsalzlösungen zwischen 0 und 25 Gewichtsprozent Kochsalz vollkommen, ohne jede feststellbare Abweichung gegenüber den gemessenen Werten, darzustellen.

Im Gegensatz hierzu hat, wie hier nur erwähnt werden kann, J. Wallot[1]) die Werte von Schütt eingehend darauf geprüft, inwiefern sie sich in eine der damals bestehenden Mischungs- (bzw. Lösungs-)Regeln einfügen. Es wurden die Formeln von Beer und Kremers, ferner von Hofmann und Börner, sowie die von Walter und schließlich die von Röntgen und Schneider, jedoch mit durchaus negativem Ergebnis, wie Wallot selbst feststellt, geprüft.

1) F. Schütt, Zeitschr. f. phys. Chem. **5**. 349. 1890.

1) Münch. Diss. 1903. Ann. d. Phys. **11**. 593. 1903.

Adolf Smekal (Wien), Zur Molekulartheorie der Festigkeit und der Verfestigung[1]).

Wenn man die Festigkeitseigenschaften der (unverformten) wirklichen oder „Realkri-

1) Über den wesentlichen Inhalt des vorstehenden Vortrages ist zum erstenmal bereits in der Sitzung der Ortsgruppe Wien der D. Ges. f. techn. Phys. vom 9. XI. 1925, sowie in den Sitzungen des Gauvereins Wien der D. Phys. Ges. vom 16. und 23. XI. 1925 berichtet worden. Vgl. die Vorveröffentlichungen. Wien. Akad. Anz. 1925, S. 191 und Verh. d. D. Phys. Ges. (3) **6**. 50, 52, 1925, ferner die ausführliche Wiedergabe des Düsseldorfer Vortrages in der Zeitschr. f. techn. Phys. In der vorliegenden, erst nach dem Vortrage verfaßten Darstellung wird auf die Betonung der physikalischen Zusammenhänge das Hauptgewicht gelegt.

stalle" mit jenen idealer Kristallgitter vergleicht, so zeigt sich in bekannter Weise, daß die „technische" Kohäsion der ersteren von der „molekularen" Kohäsion des Idealgitterbaues ganz gewaltig übertroffen wird[1]). Dies gilt nicht nur etwa für die Zerreißfestigkeit, sondern auch für alle übrigen dem Vergleich bisher zugänglich gewordenen Festigkeitsziffern der Realkristalle (Gleitfestigkeit, Schiebungsfestigkeit, Spaltfestigkeit[2]). Von wesentlicher Bedeutung ist dabei, daß der Unterschied zwischen den beiden Gruppen von Kohäsionseigenschaften — unabhängig von besonderen Modellvorstellungen und Ansätzen über Gitterkräfte — ausschließlich auf die vorausgesetzte Gleichartigkeit der Bausteine des „Idealkristalles" zurückzuführen ist, wie sich sowohl mit der Gültigkeit des Hookeschen Gesetzes bis zur einkristallinen Elastizitätsgrenze[3]), als auch auf Grund der empirisch-thermischen Energieverhältnisse[4]) belegen läßt. Wie bereits im vorjährigen Danziger Vortrag des Verfassers[5]) zu zeigen versucht wurde, sind es neben den Festigkeitseigenschaften der Realkristalle vor allem die Erscheinungen der elektrolytischen Stromleitung und der Selbstdiffusion in ihnen, welche für eine grundsätzliche Sonderstellung eines nicht unerheblichen Bruchteiles der Bausteine eines Realkristalles gegenüber seinen ideal gelagerten Gitterbausteinen sprechen — eine Auffassung, für welche sich seither weitere experimentelle Stützen eingestellt haben[6]).

Wenn man demgemäß den Unterschied zwischen „Idealkristall" und „Realkristall" auf das Vorkommen von „Kristallgitterporen" bzw. „Abweichungen vom idealen Gitterbau" zurückzuführen sucht, so ergibt sich die naheliegende Folgerung, daß die „technischen" Festigkeitseigenschaften der Realkristalle mit zunehmender Beseitigung jener Unregelmäßigkeiten den „molekularen" Festigkeitseigenschaften immer näherrücken sollten. Ein Verhalten der letzteren Art ist in den Verfestigungserscheinungen bekannt, mit welchen die plastische Verformung der Realkristalle einhergeht. Sie bestehen in einem mehr oder minder starken Anstieg der „technischen" Gleit- und Zerreißfestigkeit, welcher unter besonders günstigen Umständen so weit getrieben werden kann, daß bei gesteigerter Beanspruchung bleibende Verformung überhaupt nicht mehr möglich ist und das Zerreißen bei nahezu „molekularen" Festigkeitsbeträgen erfolgt[1]). Man sieht, daß höchstverfestigte Realkristalle in bezug auf die Festigkeitseigenschaften mit den „Idealkristallen" sehr wohl verglichen werden können, während dies für unverfestigte Realkristalle nach dem eingangs Gesagten nicht möglich ist. Aus diesen Betrachtungen ergeben sich nicht unwesentliche Folgerungen bzw. Vermutungen hinsichtlich des Molekularbaues der Realkristalle und seiner Bedeutung für die Verfestigungsvorgänge. Da die plastische Verformung der Realkristalle durch die (beim Idealkristall unverständliche) Gleitebenenbildung zustandekommt, muß angenommen werden, daß die letztere an das Vorhandensein der oben gefolgerten „Abweichungen vom idealen Gitterbau" gebunden ist. Die zunehmende Annäherung der „technischen" an die „molekularen" Festigkeitseigenschaften bei fortgesetzter Verformung legt die Erwartung nahe, daß die mit der Gleitbetätigung der Realkristalle zusammenhängenden Molekularvorgänge durchschnittlich im Sinne einer Verminderung oder Beseitigung jener grundlegenden „Abweichungen vom idealen Gitterbau" wirksam sind. Die bekannte thermische Instabilität der Verfestigungswirkungen (wie auch der stets vorhandene Gleitmechanismus an sich) bedeutet schließlich einen gewichtigen Anhaltspunkt dafür, daß jene „Abweichungen vom idealen Gitterbau" in ihren wesentlichen Funktionen keine von der zufälligen Vorgeschichte des Realkristalles abhängige Baufehler darzustellen brauchen, sondern konstitutionell bedingt und daher mit dem (theoretisch noch unerledigten) Stabilitätsproblem des Gitterbaues verknüpft sein könnten.

Ein Blick auf die Leistungsfähigkeit der mikroskopischen und röntgenoptischen Unter-

1) Siehe etwa A. Smekal, Naturwissenschaften **10**, 709, 1922, ferner die Berechnung der Zerreißfestigkeit für das Bornsche Ionengitter des Steinsalzes durch F. Zwicky, Physik. Zeitschr. **24**, 131, 1923.

2) Siehe vor allem die von der gesamten seitherigen Literatur grundlos übergangenen, aber höchst belangreichen Betrachtungen von W. Voigt, Ann. d. Phys. **60**, 638, 1919, ferner etwa M. Polanyi, Zeitschr. f. angew. Math. u. Mech. **5**, 125, 1925.

3) Beurteilt nach dem Verhalten bei reiner Zugbeanspruchung für Metalle: W. Geiß, Zeitschr. f. Metallk. **15**, 297, 1923. An Steinsalz selbst bei Biegungsbeanspruchung nach W. Ewald und M. Polanyi, Zeitschr. f. Phys. **28**, 29, 1924.

4) Vgl. die thermischen Schlüsse bei A. A. Griffith, Proc. Int. Congr. Appl. Mech. Delft 1924, S. 55.

5) A. Smekal, Physik. Zeitschr. **26**, 707, 1925.

6) Siehe vor allem den reizvollen Nachweis für die große Oberflächenbeweglichkeit der Kristallmoleküle, welchen M. Volmer mit G. Adhikari, Zeitschr. f. Phys. **35**, 170, 1925; Zeitschr. f. phys. Chem. **119**, 46, 1926 erbracht hat. Ferner die Untersuchung der elektrolytischen Leitung verformter Steinsalzkristalle durch A. Joffé und E. Zechnowitzer, Zeitschr. f. Phys. **35**, 446, 1926, sowie die Deutung ihrer Ergebnisse, A. Smekal, Zeitschr. f. Phys. **36**, 288, 1926.

1) Man vgl. die Steinsalz-Untersuchungen von A. Joffé, M. W. Kirpitschewa und M. A. Lewitzky, Zeitschr. f. Phys. **22**, 286, 1924, und ihre berichtigende Ergänzung und Deutung durch W. Ewald und M. Polanyi, Zeitschr. f. Phys. **28**, 29, 1924. Hierher gehören auch die Untersuchungen von A. A. Griffith (l. c.), welchem es gelang, frisch gezogene Quarzfäden von nahezu „molekularer" Festigkeit herzustellen.

suchungsmethoden überzeugt, daß eine sichere Bestätigung der vorstehenden Folgerungen auf diesen Wegen wenig Aussicht besitzt. Beide Methoden haben ein viel zu geringes Auflösungsvermögen, jede Röntgenmethode überdies noch den empfindlichen Nachteil, nur Mittelwerte über das Verhalten sämtlicher Atomelektronen geben zu können, während die Größenordnung der bei der Verformung auftretenden Energiebilanzen nur eine Beeinflussung von Valenzelektronen voraussehen läßt. Es kommen demnach nur optische und elektrische Erscheinungen, und auch diese vorwiegend nur bei isolierenden, wenig gefärbten Kristallen in Betracht. Dies führt beinahe zwangläufig zu den bereits im Danziger Vortrag gestreiften Ergebnissen der Erforschung lichtelektrischer Kristalleitfähigkeit durch Gudden und Pohl, sowie zur Verwertung der chemischen und optischen Eigenschaften von Lenardphosphoren.

Nach den bekannten Ergebnissen von Gudden und Pohl zeigen durchsichtige Kristalle mit einem Brechungsindex ≥ 2 eine über das sichtbare Spektrum gegen kurze Wellen hin langsam ansteigende Lichtabsorption, an welche sich im Ultraviolett die gewöhnliche Eigenabsorption mit 1000- bis 10000-mal größeren Absorptionskoeffizienten unvermittelt anschließt. Die Erwartung, daß beide Absorptionsgebiete mit verschiedenen Vorgängen im Kristallinneren verknüpft seien, trügt nicht. Während die starke kurzwellige Absorption zur Remission von Fluoreszenzlicht führt, entspricht die so auffallend geringe langwellige Absorption lichtelektrischer Befreiung von Elektronen, welche sich in einer dem Quantenäquivalent entsprechenden Menge leitfähigkeitserhöhend geltend machen. Die überwiegende Zahl der Kristallatome oder -ionen wird demnach durch die energiereichen Quanten des ultravioletten Lichtes zur Fluoreszenz angeregt, ein jedenfalls nur geringer Bruchteil von ihnen dagegen durch langwellige, energieärmere Quanten bereits ionisiert. Wie durch das Fehlen merklicher lichtelektrischer Wirkung im Gebiete der starken Eigenabsorption, sowie durch die Zunahme der langwelligen lichtelektrischen Absorption durch (optisch oder röntgenoptisch) feststellbare Kristallbaufehler und lichtelektrische „Erregung“[1]) belegt wird, kann die langwellige Absorption nicht mit den Energieschwankungen innerhalb idealer Kristallgitter, sondern nur mit einer von vornherein bestehenden energetischen Sonderstellung gewisser, wenig zahlreicher Kristallbausteine in Verbindung gebracht werden[2]). Das Vorhandensein der schon früher gefolgerten „Abweichungen vom idealen Gitterbau“ erscheint dadurch auf einem neuen, von dem früheren unabhängigen Wege der optischen Wahrnehmung direkt zugänglich gemacht.

Wie steht es nun mit der inneren lichtelektrischen Empfindlichkeit verformter Kristalle? Derartige Untersuchungen finden sich bei Gudden und Pohl nicht, hingegen bei Lenard, wo sie unter ganz anderen Absichten und Vorstellungen zur Ausführung gelangten. Lenards Schüler Hausser, später Lenard selbst und Göggel haben den äußeren lichtelektrischen Effekt an gewöhnlichen und „druckzerstörten“ Erdalkalisulfiden, den Grundsubstanzen zahlreicher Lenardphosphore, untersucht, um die „Zentrenbildung“ und „Zerstörung“ in diesen Phosphor-Muttersubstanzen aufzuklären[1]), welche zufolge der Lenardschen Phosphoreszenztheorie angenommen wird. Im Gegensatz zu älteren Vorstellungen sind die Erdalkalisulfide kristallisierte Körper, wie sowohl aus der Röntgenuntersuchung[2]) als auch aus ihrem deutlichen Rekristallisationsvermögen hervorgeht, welch letzteres der bei der „Druckzerstörung“ plastisch[3]) verformten Kristallsubstanz nach hinreichend andauernder Erwärmung[4]) ihre elektrischen und optischen Ausgangseigenschaften wiedergibt. Die Erdalkalisulfide gehören zu der von Gudden und Pohl als lichtelektrisch leitend erkannten Körperklasse[5]) mit ursächlich bedingtem Parallelismus zwischen äußerem und innerem lichtelektrischen Effekt[6]), so daß die Lenardschen Ergebnisse auch im Anschluß an die früher herangezogenen „inneren“ lichtelektrischen Tatsachen benutzt werden dürfen.

Bei der plastischen Verformung von Erdalkalisulfid-Kristallen zeigt sich nun eine deutliche Änderung ihrer lichtelektrischen Empfindlichkeit, vor allem aber das Neu-

1) Siehe etwa B. Gudden und R. Pohl, Zeitschr. f. Phys. **37**, 889, 1926.

2) Vgl. dazu eine weniger entschiedene Äußerung von B. Gudden und R. Pohl, Physik. Zeitschr. **26**, 481, 1925, Anm. 1 auf S. 482.

1) W. Hausser, Diss. Heidelberg 1913; P. Lenard, Elster-Geitel-Festschrift, Braunschweig 1915, S. 669; K. Göggel, Ann. der Phys. **67**, 310, 1922.

2) Siehe A. Schleede und H. Gantzckow, Zeitschr. f. phys. Chem. **106**, 37, 1923.

3) Dieser wesentliche Punkt ist erst von H. Kuppenheim, Ann. d. Phys. **67**, 113, 1922, bemerkt worden, das Rekristallisationsvermögen scheint überhaupt noch nicht als solches klar erkannt worden zu sein; Dies hängt vermutlich damit zusammen, daß die benutzten Präparate aus verschiedenen methodischen Gründen fast immer pulverförmig gewählt worden sind.

4) Siehe etwa P. Lenard, l. c.

5) Siehe B. Gudden und R. Pohl, Zeitschr. f. Phys. **16**, 42, 1923.

6) Dies ist bisher wohl hauptsächlich an Phosphorpräparaten nachgewiesen, vgl. dazu etwa B. Gudden und R. Pohl, Zeitschr. f. Phys. **4**, 206, 1921, und E. Rupp, Ann. d. Phys. **70**, 391, 1923. muß aber aus mehrfachen Gründen auch für die reinen Grundsubstanzen angenommen werden.

auftreten einer besonderen Lichtempfindlichkeit, welche einen kürzerwelligen Abschnitt des langwelligen Absorptionsgebietes zur Ausbildung einer charakteristischen Färbung der Kristalle befähigt. Diese Färbung („Druckfarbe") muß, wie Lenard erkannt hat, auf die Ausscheidung freier Erdalkaliatome zurückgeführt werden, ganz ähnlich wie z. B. die bekannte Färbung der Alkalihalogenide durch Röntgen- oder Radiumstrahlung auf Ausscheidung freier Alkaliatome beruht[1]). Sowohl die Änderung der lichtelektrischen Empfindlichkeit, wie die Ausscheidung der gitterfremden Atome an sich und der lichtelektrische Charakter dieses Vorganges belegen, daß es sich dabei um die Wirksamkeit der energiereichen Kristallbausteine handeln muß, welche die „Abweichungen vom idealen Gitterbau" verursachen; zugleich wird neuerdings klar, daß diese „Abweichungen" nicht durch thermische Schwankungen allein hervorgebracht werden können, sondern — in Übereinstimmung mit Lenards Beobachtungen bei — 200° C[2]) — auch im „kalten" Kristall vorhanden sein müssen[3]). Da die plastische Verformung mit Gleitebenenbildung einhergehen muß, ist damit gezeigt, daß durch die letztere gerade solche Kristallbausteine mitbeeinflußt oder unter andere Bedingungen versetzt werden, denen keine geordnete Lagerung im Kristallgitter zukommt. Die vom Standpunkt des idealen Gitters völlig rätselhafte Gleitebenenbildung „benutzt" also tatsächlich jene „Abweichungen vom idealen Gitterbau", welche die Realkristalle kennzeichnen, so daß gerade diese „Abweichungen" als maßgebend für die Gleitebenenbildung angesehen werden dürfen.

Da die sichtbare Strahlung am unverformten Kristall keine Metallausscheidung zustandebringt, letztere für das Kristallinnere aber einen energiebeanspruchenden Vorgang bedeutet, ist klar, daß an jenen Orten, an welchen sie im verformten Kristall stattfindet, Energie hinzugekommen sein muß, welche nur von der bei der Verformung aufgewendeten Arbeitsleistung herrühren kann. Wir haben hier — wie es scheint, zum ersten Male — den Nachweis von durch den Gleitvorgang bewirkten Veränderungen im Zustand einzelner, vor ihrer Kristallumgebung ausgezeichneter Atome, welche sich in oder nahe einer Gleitungsebene des Kristalles befinden. Die Tatsache, daß Wellenlängen größer als 5300 Å in verformtem *SrS* nach Lenard bereits metallausscheidend wirksam sind, kann zur Abschätzung einer unteren Grenze für den erwähnten Energiebetrag benutzt werden, welche etwa $2 \cdot 10^{-12}$ erg/Molekül ergibt. Denkt man sich anderseits einen Strontiumsulfidkristall mit idealem Gitterbau bis nahe heran an seine „molekulare" Zerreißfestigkeit angespannt, so zeigt sich, daß der Höchstwert der dazu erforderlichen Spannungsenergie pro Molekül gerade von derselben Größenordnung ist. Daraus kann also gefolgert werden, daß innerhalb der „Abweichungen vom idealen Gitterbau" befindliche Kristallmoleküle nach der Verformung unter „Spannungen" stehen können, welche bis zur Größenordnung der „molekularen" Zerreißfestigkeit hinaufreichen. Ferner sieht man ohne weiteres, daß so beträchtliche Energieanhäufungen in Anbetracht der viel niedrigeren „technischen" Kohäsion nur in verhältnismäßig wenig Raumelementen des Kristalles vorhanden sein können, ganz wie es nach den Absorptionsverhältnissen im unverformten Realkristall für die lichtelektrisch empfindlichen „Abweichungen vom idealen Gitterbau" zu erwarten stand. Das

1) Die letztere, schon seit langer Zeit für wahrscheinlich gehaltene Deutung ist wohl als endgültig gesichert anzusehen, seitdem es Z. Gyulai, Zeitschr. f. Phys. **33**, 251, 1925; **37**, 889, 1926, im Pohlschen Institut gelungen ist, die völlige Übereinstimmung der Absorptionsspektra röntgenverfärbter und mit Natriumdampf additiv gefärbter Steinsalzkristalle nachzuweisen. — Nach E. Tiede und H. Reinicke, Chem. Ber. **56**, 666, 1923, finden sich Druckfarben übrigens auch bei Alkalisulfiden (*Na*, *Rb*); die Druckfarbe des Na_2S, welche auf Ausscheidung freier *Na*-Atome zu beruhen hätte, stimmt, wie K. Przibram, Wien. Ber. **135** (IIa), 213, 1926 (Mitt. Wien. Ra-Inst. Nr. 188) hervorhebt, tatsächlich mit der (atomdispersen) Wärme-Steinsalzfärbung überein. — Wie der Verf. seither bemerkt hat, kann die behauptete atomdisperse Metallausscheidung bei der Verformung der Erdalkalisulfide auch direkt nachgewiesen werden, wenn die langwelligen Grenzen jener Spektralbereiche bekannt sind, deren Strahlung die „Druckfarben" wieder aufzuheben vermag. Das einer solchen Grenze entsprechende Energiequant muß offenbar die Ionisierungsarbeit der dem Kristallgebäude am losesten eingefügten Metallatome messen, wenn jene Vorstellung richtig ist. Aus der allein für druckgefärbtes *SrS* von Lenard (l. c.) angegebenen langwelligen Entfärbungsgrenze berechnet sich unter Berücksichtigung des Einflusses der Dielektrizitätskonstante eine Ionisierungsspannung, welche tatsächlich mit jener der freien *Sr*-Atome praktisch völlig übereinstimmt. (Zusatz bei der Korrektur.)

2) P. Lenard, l. c.

3) Wie es scheint, müssen damit alle Bemühungen als widerlegt gelten, die Verformung durch Gleitebenenbildung allein auf Temperaturschwankungen des idealen Kristallgitters zurückzuführen. Die Aussichtslosigkeit dieses Standpunktes hat schon W. Voigt, Ann. d. Phys. **60**, 638, 1919 angenommen und treffend gekennzeichnet, insbesondere S. 652—54. Ohne dieser wichtigen Betrachtungen Voigts Erwähnung zu tun, und auch ohne jeden Versuch einer näheren Rechtfertigung, hat J. Frenkel, Zeitschr. f. Phys. **37**, 572, 1926 behauptet, daß die Gleitebenenbildung allein auf Temperaturschwankungen im Idealgitter zurückzuführen sei. Auf die bei Voigt noch nicht aktuelle Hauptschwierigkeit einer reinen Schwankungsannahme, nämlich die Stabilität der „Kaltverformung", wird von Frenkel ebenfalls nicht eingegangen. Die von Frenkel am idealen Kristallgitter angestellten theoretischen Betrachtungen zum Problem der Gleitfestigkeit dürften, da sie die erst zu erklärende Gleitebenenbildung bereits vorwegnehmen, wohl kaum als eine brauchbare Lösung dieser Fragen in Betracht kommen.

lokale Vorhandensein „molekularer" Höchst-„spannungen" gibt offenbar eine Vorstellung von den mit der eingetretenen Verfestigung zusammenhängenden Energieverhältnissen und ist wohl verständlich, wenn der Realkristall zum überwiegenden Teile aus idealen Gittergebieten aufgebaut ist, welche derartige Spannungen ohne Schwierigkeit zu ertragen vermögen. Es bedeutet im Grunde genommen einen neuen Erfolg der Theorie des Idealkristalles mit Bornschen Gitterkräften, wenn sich hier zeigt, daß der verformte Realkristall Höchstspannungen von der Größenordnung der „molekularen" Zerreißfestigkeit in sich zurückbehält und es daher auch immer solche Spannungen sein werden, welche zur (erstmaligen oder fortgesetzten) Betätigung des Gleitmechanismus der Realkristalle überwunden werden müssen[1]).

Nachdem im Vorangehenden der erwartete Zusammenhang zwischen Gleitebenenbildung und „Abweichungen vom idealen Gitterbau" festgestellt worden ist, muß es sich darum handeln, Näheres über den Charakter jener Veränderungen herauszubekommen, welche diese „Abweichungen" bei der Verformung mitmachen, sowie über das Ausmaß, in dem sie in den Realkristallen vorhanden sind. Beide Fragen lassen sich beantworten, wenn es gelingt, diese „Abweichungen" durch atomdisperse Einlagerung von optisch kontrollierbaren Fremdatomen wechselnder Anzahl zu kennzeichnen und deren Verhalten bei zunehmender Verformung und Verfestigung verständlich zu machen. Die hier gestellten Bedingungen werden von den Lenardphosphoren und den vielseitigen Ergebnissen ihrer mühevollen Untersuchung durch Lenard und seine Mitarbeiter in der denkbar vollkommensten Weise verwirklicht. Mit der nachfolgenden Verwertung dieser Ergebnisse für das Problem des Molekularbaues der Realkristalle und ihrer Festigkeitseigenschaften wird versucht, ein größes, bisher fast völlig abseits gestandenes Tatsachengebiet der übrigen Molekularphysik nutzbar zu machen. Die dabei erhaltenen Schlüsse ermöglichen einen näheren Ausbau der Lenardschen Phosphoreszenztheorie, welcher an geläufige molekulartheoretische Vorstellungen anschließt, jedoch erst in anderem Zusammenhange näher entwickelt werden soll.

Ein Lenardphosphor besteht aus einer kristallisierten[1]) Grundsubstanz, welche durch atomdisperse Einlagerung von meist metallischem Fremdzusatz die Fähigkeit erhält, nach vorheriger „erregender" Bestrahlung im Dunkeln nachzuleuchten. Als Grundsubstanzen kommen z. B. die im Vorangehenden besprochenen lichtelektrisch leitenden Körper in Betracht, die Qualität des Nachleuchtens ist ausschließlich durch den gewählten Fremdzusatz bestimmt. Die Absorptionseigenschaften der Lenardphosphore stimmen bei lichtelektrisch leitenden Grundsubstanzen mit den bereits näher beschriebenen und gedeuteten Absorptionseigenschaften der letzteren überein, bis auf das Hinzukommen zumindest eines selektiven Maximums im langwelligen Gebiete lichtelektrischer Empfindlichkeit[2]), wobei die spektrale Lage des Maximums in noch wenig geklärter Weise von der Anwesenheit des gewählten Fremdzusatzes abhängt. Der vorauszusehende Einfluß der meist gitterfremden[3]) Atomeinlagerung im Sinne von „Abweichungen vom idealen Gitterbau" bestätigt sich durch ihre lichtelektrische Zusatzempfindlichkeit, welche die Grundannahme der Lenardschen Phosphoreszenztheorie ausmacht. Es fragt sich nun, inwieweit durch die atomdisperse

1) Als experimentell prüfbare Folgerung ergibt sich hieraus u. a. die Unabhängigkeit der langwelligen Grenze des verfärbend wirksamen Spektralbereiches vom Ausmaß der Verformung und Verfestigung des (nichterholten) Kristalles. Sie kann möglicherweise schon durch den Umstand als bestätigt gelten, daß verformte *SrS*-Phosphore trotz ihres Metalizusatzes die gleiche langwellige Spektralgrenze aufweisen wie metallfreie *SrS*-Kristalle. Nach Lenard zeigen die verformten Sulfide bei mehrfacher Entfärbung durch Rotbestrahlung und Wiederfärbung blassere Farben; vielleicht ist es zuläs-ig, diese anscheinende Verminderung der ausscheidbaren Metallatome mit der Zeit als eine Wirksamkeit der durch spontanen Abbau von Höchstspannungen gekennzeichneten Entfestigung des verformten Kristalles aufzufassen.

1) Daß der Kristallzustand für die Phosphoreszenzfähigkeit der hier behandelten Substanzen unerläßlich ist, haben — entgegen älterer Anschauung — Tiede, Schleede und ihre Mitarbeiter röntgenoptisch sichergestellt. Der Verfasser dankt Herrn Schleede das Manuskript einer ausgezeichneten zusammenfassenden Übersicht über diese Arbeiten, welche inzwischen erschienen ist: A. Schleede, Naturwissenschaften **14**, 586, 1926. Er kann Herrn Schleede jedoch in seiner Auffassung der „Druckzerstörung" nicht beipflichten, da sie mit den Beobachtungen von Lenard und Göggel (l. c.) über die Eigenschaften noch unverfärbter druckzerstörter Phosphore nicht vereinbar ist. — Die Bezeichnung „Lenardphosphor" wird hier ausschließlich den kristallisierten Phosphoren vorbehalten. Die von Tiede entdeckten Borsäurephosphore besitzen als Grundmaterial eine unterkühlte Flüssigkeit und gehorchen merklich anderen Gesetzmäßigkeiten (R. Tomaschek, Ann. d. Phys. **67**, 612, 1922), welche geradezu im Sinne einer Bestätigung der vorliegenden Auffassung von den Kristallphosphoren gedeutet werden können. Am wesentlichsten ist das Fehlen der „Druckzerstörung" und des sie aufhebenden Rekristallisationsvermögens der Lenardphosphore.

2) B. Gudden und R. Pohl, Zeitschr. f. Phys. **2**, 181, 1920; **3**, 98, 1920; **5**, 176, 1921. Für den äußeren lichtelektrischen Effekt: K. Göggel, l. c.

3) A. Schleede, Zeitschr. f. Phys. **18**, 109, 1923, nimmt eine isomorphe Einlagerung der Fremdatome in das im übrigen ideal gedachte Kristallgitter an, was jedoch im allgemeinen schon durch die Wertigkeitsverhältnisse, bzw. durch die Unfähigkeit der Fremdatome, mit der Grundsubstanz Mischkristalle zu bilden, widerlegt wird. Die lichtelektrische Wirksamkeit der Fremdatome zeigt aber auch in jenen Fällen, wo dieser Einwand nicht zutrifft, daß der Einbau in ein sonst unverletztes Kristallgitter nicht vorwiegend in Betracht kommen kann, solange es sich um phosphoreszenzchemische Konzentrationen der Fremdatome handelt.

Einlagerung bereits vorhandene „Abweichungen" benutzt oder neue geschaffen werden. Für ersteres sprechen bei hinreichend geringen Konzentrationen des Zusatzes sowohl Erfahrungen über Kristallisation aus verunreinigten Schmelzen als auch die thermischen Herstellungsbedingungen der Phosphore; die stets gefundene Kohäsionszunahme durch geringe Verunreinigung oder Legierung belegt unabhängig davon, daß eine nennenswerte Vermehrung der „Abweichungen vom idealen Gitterbau" durch geringe Metallzusätze nicht in Betracht kommt[1]). Wird nun der nachleuchtende Lenard-phosphor überelastisch beansprucht, so zeigt sich eine mit zunehmender Verformung und Verfestigung steigende Abnahme seines Phosphoreszenzvermögens, welche neben dem „Dauerleuchten" auch den bei unmittelbarer Bestrahlung auftretenden „Momentanprozeß" gleichmäßig herabsetzt[2]), bis der Phosphor infolge dieser „Druckzerstörung"[3]) schließlich völlig erlischt. Nach Lenard und Göggel verhält sich der „druckzerstörte" Phosphor überdies auch in bezug auf seine äußere[4]) lichtelektrische Empfindlichkeit ganz gleichartig wie die bereits oben näher besprochene verformte reine Grundsubstanz; erst durch Rekristallisation können die Phosphoreigenschaften wieder zum Vorschein gebracht werden.

Die „Druckzerstörung" des Phosphoreszenzvermögens zeigt ganz unmittelbar, daß die Gleitebenenbildung beim verformten Phosphor „durch" jene „Abweichungen vom idealen Gitterbau" hindurchgeht, welche mit Fremdmetallatomen besetzt sind, womit der Zusammenhang zwischen den „Abweichungen" und dem Gleitmechanismus neuerlich bestätigt wird. Das Erlöschen der Phosphoreszenzfähigkeit legt ferner ebenso wie die schon früher besprochenen „Druckfarben" von den Veränderungen Zeugnis ab, welche die in oder nahe den Gleitbahnen gelegenen Molekularbausteine mitmachen. Wie aus den feineren Gesetzmäßigkeiten des Lenardschen Phosphoreszenzmechanismus hervorgeht, dürfte die ungestörte Phosphorbetätigung mit einer nicht unerheblichen Raumbeanspruchung in der Nachbarschaft der Fremdmetallatome verbunden sein, wofür mehrere voneinander unabhängige Anhaltspunkte vorhanden sind[1]). Daraus wäre zu folgern, daß zumindest die mit Fremdatomen besetzten „Abweichungen vom idealen Gitterbau" den Charakter von Hohlräumen[2]) besitzen sollten, deren Ausmaß durch den Gleitvorgang herabgesetzt wird, so daß ihre festigkeitsvermindernde Wirkung abnimmt und als Verfestigung in Erscheinung tritt. Damit ist auch die Berechtigung der zweiten eingangs ausgesprochenen Folgerung an Hand bisher ungenutzten Tatsachenmaterials in hohem Maße wahrscheinlich gemacht.

Wenn man die Leuchtfähigkeit von Phosphoren mit wachsendem Fremdmetallzusatz untereinander vergleicht, so zeigt sich, daß das Leuchten bei einer ganz bestimmten Konzentration, welche Lenard als die „normale" bezeichnet, einen Höchstwert besitzt. Unter der plausiblen Annahme, daß dies dann zutrifft, wenn praktisch jede ausgesprochenere „Abweichung vom idealen Gitterbau" ein einziges Fremdmetallatom enthält, ergibt sich, daß — nur wenig schwankend mit der Grundsubstanz und dem Metallzusatz — größenordnungsmäßig auf etwa 10000 merklich ideal angeordnete Kristallbausteine im Durchschnitt eine solche „Abweichung vom idealen Gitterbau" zu zählen ist. Ein derartiges Aus-

1) Vgl. bezüglich quantitativ geringfügiger Fremdzusätze etwa die Änderung der Festigkeitseigenschaften von *Zn*-Einkristallen durch Legierung mit *Cd* nach P. Rosbaud und E. Schmid, Zeitschr. f. Phys. **32**, 197, 1925, oder den Einfluß einer schwachen Violettfärbung auf die Biegungsfestigkeit von Staßfurter Steinsalzprismen nach W. Ewald, Zeitschr. f. techn. Phys. **7**, 352, 1926. (Da bei Biegungsversuchen auf der Zugseite plastische Verformung und Verfestigung eintritt, wäre es denkbar daß die gegenüber ungefärbtem Steinsalz erhaltene, nur wenig gesteigerte Biegungsfestigkeit allein auf die verfestigungssteigernde Wirkung des *Na*-Gehaltes zurückzuführen und eine Zunahme der Zerreißfestigkeit gar nicht aufgetreten ist.)

2) Siehe H. Kuppenheim, l. c.

3) P. Lenard und V. Klatt, Ann. d. Phys. **12**, 439, 1903.

4) Nach E. Rupp, Ann. d. Phys. **70**, 391, 1923, nimmt auch der innere, beim Hitzeaustreiben der Phosphore auftretende Leitfähigkeitseffekt mit zunehmender „Druckzerstörung" ab, um schließlich, wie bei reiner Grundsubstanz, völlig auszubleiben.

1) Z. B.: Dichtezunahme bei der „Druckzerstörung", „Energieisolation" der Phosphore, Gesetzmäßigkeiten der Phosphoremission. Vgl. hierzu vor allem P. Lenard, Über Ausleuchtung und Tilgung der Phosphore durch Licht. Heidelberg, Winter, 1918, ferner etwa die Diskussion zu dem Innsbrucker Vortrage von R. Tomaschek, Physik. Zeitschr. **25**, 643, 1924.

2) Dieser Schluß stützt sich wesentlich auf die Lenardsche Phosphoreszenztheorie und wird durch die im Danziger Vortrage besprochenen Erscheinungen der elektrolytischen Leitung und Selbstdiffusion in Kristallen gut gestützt. Er bleibt jedoch, wie der Verf. kürzlich gefunden hat, nicht mehr zwangläufig, sobald man sich zu gewissen Abänderungen der Lenardschen Zentrentheorie herbeiläßt, welche durch die vorliegende Grundauffassung nahegelegt werden. Die „Druckzerstörung" des Phosphoreszenzvermögens kann dann in ähnlichem Sinne wie die Entstehung der „Druckfarbe" gedeutet werden durch das Eintreten eines lokal gesteigerten molekularen Spannungszustandes, welcher sich auch auf das Fremdmetallatom erstreckt und die Rückkehr des durch die „Erregung" lichtelektrisch abgetrennten Elektrons aus energetischen Stabilitätsgründen unmöglich macht. In diesem Falle genügt es, die „Abweichungen vom idealen Gitterbau" als „Lockerstellen" des Kristallbaues zu kennzeichnen, welche sich vom idealen Gitter im wesentlichen nur durch ein andersartiges Verhalten der Valenzelektronen unterscheiden und nicht unbedingt den Charakter eines Hohlraumes besitzen müssen. Die zugunsten einer solchen Auffassung in Betracht kommenden Umstände, wie auch die damit zusammenhängende neue Auffassung der „Energieisolation" Lenardscher Phosphoreszenzzentren, soll demnächst an anderem Orte ausführlicher besprochen werden.

maß der „Abweichungen" erscheint so beträchtlich, daß die sonst naheliegendere Auffassung, diese „Abweichungen" als Kristallbaufehler zufälliger Herkunft gelten zu lassen, auch unabhängig von allen weiteren, an die Stabilitätseigenschaften der Verfestigung anknüpfenden Erwägungen, unwahrscheinlich wird. Damit ist aber auch zugunsten der dritten von den eingangs gezogenen allgemeinen Folgerungen ein gewichtiger neuer Anhaltspunkt beigebracht.

Nach dem allgemeinen Charakter der eingangs aus den Festigkeitseigenschaften erschlossenen Folgerungen steht zu erwarten, daß ähnliche Molekularerscheinungen, wie sie im Vorstehenden an lichtelektrisch leitenden und phosphoreszierenden Substanzen für diesen Gegenstand erschlossen und in bestätigendem Sinne gedeutet werden konnten, auch an beliebigen anderen kristallisierten Körpern auffindbar sein werden. In der Tat führen optische und lichtelektrische Ergebnisse zu der unzweifelhaften Erkenntnis, daß „Abweichungen vom idealen Gitterbau" von qualitativ gleicher Beschaffenheit und größenordnungsmäßig übereinstimmender Häufigkeit wie bei den vorgenannten Körpern auch bei den übrigen polar gebauten Salzen vorhanden sind[1]). An den homöopolaren Metallen liefert die nähere Auswertung der Verformungsabhängigkeit ihres elektrischen Widerstandes[2]) sowie ihrer magnetischen Eigenschaften[3]) ähnliche, wenn auch nicht so unmittelbar übersichtliche Ergebnisse[1]). Das oben gefundene Ausmaß der „Abweichungen vom idealen Gitterbau" läßt sich hier nicht nur wie bei den anderen bisher zugänglichen Substanzen auf Grund ihrer Festigkeitsdaten sowie ihrer Eigenschaften in sehr dünnen Schichten bestätigen[2]), sondern auch mit direkten ultramikroskopischen Befunden in Verbindung bringen[3]). Im Zusammenhang mit der Frage nach der Universalität dieser Größenordnung ist bemerkenswert, daß ein kubisch wachsender Kristallkeim bei Wachstumsbeginn stets eine überwiegende Anzahl von Oberflächenmolekülen besitzt, welche erst bei einer Gesamtzahl von 1000 bis 10000 Molekülen gegen die Zahl der Volumenmoleküle zurückzutreten beginnt, so daß eine energetisch bedingte Auszeichnung derartiger ideal aufgebauter Molekülkomplexe beim Kristallisationsvorgang in Betracht gezogen werden kann. Der erwähnte Umstand scheint auch für die Größe der einheitlichen, den Aufbau der flüssigen Kristalle zusammensetzenden Molekülkomplexe maßgebend zu sein, für welche Ornstein gerade etwa 10000 Elementarbausteine berechnet hat[4]). Schließlich kann noch hervorgehoben werden, daß die Molekülzahl in den Kristallkörnchen der kryptokristallinen „amorphen" Körper, soweit bisher bekannt, unterhalb dieser merkwürdigen Größenordnung verbleibt. —

Zusammenfassend kann als Ergebnis der vorliegenden Betrachtungen die Feststellung angesehen werden, daß am Molekularbau heteropolarer wie homöopolarer Realkristalle ein nicht unerheblicher Bruchteil (0,1 — 1 Promille) von Kristallbausteinen Anteil nimmt, deren äußere Elektronenanordnungen sich anders verhalten wie jene der in ideal gebauten Kristallgitterbereichen angeordneten, übrigen Bausteine. „Innere" licht-

1) Siehe das große, insbesondere von E. Goldstein, St. Meyer und K. Przibram, B. Gudden und R. Pohl, P. L. Bayley bearbeitete Gebiet der Kristallverfärbungen durch kurzwellige Bestrahlung, auf welches im Danziger Vortrag bereits oberflächlich eingegangen worden ist. Auf die Möglichkeit des Zusammenhanges der Verfärbungserscheinungen mit den „Gitterporen" hat seither auch K. Przibram, Wien. Anz. 1926, S. 28; Wien. Ber. 135 (IIa), 213, 1926 (Mitt. Ra-Inst. Nr. 188) hingewiesen. Ein entscheidender Nachweis dieses Zusammenhanges ergibt sich bei dem Vergleich der aus dem Brechungsindex (K. F. Herzfeld und K. L. Wolf, Ann. d. Phys. **78**, 35, 195, 1925; K. L. Wolf, Ann. d. Phys. **81**, 637, 1926) folgenden lichtelektrischen Eigenschaften der idealen Kristallgitter mit den tatsächlich beobachteten (P. Lukirsky, N. Gudris und L. Kulikowa, Zeitschr. f. Phys. **37**, 308, 1926), wie noch an anderer Stelle mittels weiterer Belege näher ausgeführt werden wird. — Vgl. seither A. Smekal, Wien. Anz. 1926, Nr. 25.

2) Siehe vor allem W. Geiß und J. A. M. v. Liempt, Zeitschr. f. Metallk. **18**, 216, 1926. Der höchst beachtenswerte Versuch dieser Forscher, eine wesentliche Beeinflussung der Valenzelektronen durch die Kaltbearbeitung wahrscheinlich zu machen, besitzt mit den vorliegenden Ausführungen, welche den konkreten Nachweis solcher Beeinflussungen an Einzelatomen erbracht haben („Druckfarbe", „Druckzerstörung" des Phosphoreszenzvermögens), mancherlei Berührungspunkte.

3) Man vgl. hierzu vor allem die grundlegenden Feststellungen von W. Gerlach, Zeitschr. f. Phys. **38**, 828, 1926; **39**, 327, 1926, über die magnetischen Eigenschaften verformter Eiseneinkristalle, zu deren Verständnis die Untersuchung der magnetischen Eigenschaften „druckzerstörter" Lenard-Phosphore bei E. Rupp, Ann. d. Phys. **78**, 505, 1925, im Zusammenhang mit dem oben über die Lenard-Phosphore Gesagten einen wichtigen Zugang bildet. Auf einen nahen Zusammenhang gewisser magnetischer Eigenschaften mit dem Realbau der Kristalle weisen auch die Unterschiede in dem magnetischen Verhalten von Magnetiten verschiedener Herstellungsart hin, welche O. Baudisch und L. A. Welo, z. B. Naturwissenschaften **14**, 1005, 1926, gefunden haben, doch dürfte es sich hier vorwiegend um solche Ursachen handeln, wie sie im Vorstehenden als „Baufehler" der Kristalle aufgefaßt worden wären.

1) Auch dies, sowie die in früheren Publikationen bereits aufgeworfene Frage nach dem Zusammenhang zwischen den „Abweichungen vom idealen Gitterbau" und der metallischen Stromleitung an sich ferner der kristallinen Wärmeleitung, kann erst an anderer Stelle eingehender behandelt werden.

2) A. Smekal, Wien. Anz. 1925, S. 191.

3) Siehe die bereits im Danziger Vortrag genannten Beobachtungen an kristallinen Silberniederschlägen von I. Estermann, Zeitschr. f. phys. Chem. **106**, 403, 1923, ferner die älteren Untersuchungen von L. Hamburger, Kolloid-Zeitschr. **23**, 177, 1918 an *Au*, *Ag*, *Cu*, *Mg*, *Zn*, *Cd*.

4) L. S. Ornstein, Ann. d. Phys. **74**, 445, 1924; W. Kast, Verh. d. D. Phys. Ges. (3) **7**, 22, 1926.

elektrische Empfindlichkeit und Stromleitung, Phosphoreszenz und Verfärbbarkeit der heteropolaren Salze sind mit dem Vorhandensein solcher „Abweichungen vom idealen Gitterbau" ursächlich verknüpft. Vor allem aber sind die geringen „technischen" Festigkeitsziffern und die Fähigkeit der verformten Realkristalle zur Gleitebenenbildung auf diese anscheinend konstitutionell bedingten „Abweichungen" zurückzuführen. Die mit der Verformung einhergehenden Verfestigungserscheinungen lassen sich mit dem Zurückbleiben direkt nachweisbarer molekularer Spannungen innerhalb der von den Gleitbahnen durchsetzten „Abweichungen" in Verbindung bringen, Spannungen, deren Höchstwerte größenordnungsmäßig an die „molekulare" Elastizitätsgrenze des exakt-idealen Kristallgitters heranreichen.

Wien, Universität, II. Phys. Inst., November 1926.

Hugo Stintzing (Gießen), Die Fehlerquellen der quantitativen chemischen Analyse durch Röntgenemissionsspektra. (Mit Tafel VI.)

I. Aufgabe.

Die Einfachheit der Röntgenspektren erweckte gewissermaßen spontan den Wunsch, mit ihrer Hilfe eine chemische Analyse durchzuführen. Wie verlockend wäre es, mit einer einzigen Momentaufnahme schwarz auf weiß und frei von den Fehlern der analytischen Trennungsmethoden das Resultat von Analysen auf dem Schreibtisch zu haben. Für die qualitative Analyse ist man diesem Ziel bereits beträchtlich nahegerückt, indem man durch etwa drei einstündige Aufnahmen ein vollständiges Bild der Zusammensetzung erhalten kann. Wesentlich weiter ist die quantitative Methode vom Ziele entfernt. Bisher wurden nur Einzelaufgaben gelöst und es waren noch grundsätzliche Fehler und Schwierigkeiten zu überwinden, um überhaupt zuverlässige quantitative Beziehungen zwischen Gewichtsmenge der Analysensubstanzen und den photographisch erhaltenen Intensitäten der zugehörigen Linien zu bekommen. Die Beseitigung dieser Schwierigkeiten sei zunächst an der Hand der historischen Entwicklung verfolgt.

II. Historisches.

Nach den Entdeckungen Röntgens und v. Laues muß als der eigentliche Begründer der chemischen Röntgenanalyse Moseley gelten, nach dessen Tode im Weltkrieg Siegbahn und seine Mitarbeiter in den Jahren 1916/22 die Auffindung und Ausmessung der verschiedenen Röntgenserien durchführten. Von letzteren stammt auch die erste ausgesprochene Methode zur vollständigen qualitativen Analyse (1). Ehe an eine quantitative Methode zu denken war, mußten die Beziehungen zwischen Röntgenintensität und photographischer Platte geklärt werden. Dies geschah durch Glocker und Traub (2), die die Schwärzungskurve für Röntgenstrahlen, sowie Bouwers (3), der das Schwärzungsgesetz aufstellte. Inzwischen hatte als erster Hadding 1922 (4) den Versuch einer quantitativen Erzanalyse gemacht, wobei er jedoch keine zuverlässigen Beziehungen erhielt. Im Anfang des Jahres 1923 zeigte Coster (5), im Anschluß an die Entdeckung des Hafniums, daß man durch Zusatz von wechselnden Mengen eines Vergleichsstoffes eine brauchbare quantitative Analyse erhält. Gleichzeitig (April 1923) verallgemeinerte der Vortragende (6) den gleichen Gedanken, bestimmte jedoch die Menge statt durch Photometrierung empirisch durch Zählung hintereinanderliegender photographischer Schichten, auf denen ein Eindruck der betreffenden Linien zu erkennen war. Die zu untersuchende Substanz wurde zur Vermeidung der Verdampfung in eine Trägersubstanz eingebettet, und zwar in so hoher Verdünnung, daß eine gegenseitige Beeinflussung vermieden wurde. Schon damals wurde von ihm darauf hingewiesen, daß für die wissenschaftliche Durchbildung der Methode die Zählung der entwickelten Silberkörner und zu diesem Zweck eine Verbesserung des photographischen Materials erforderlich sei. Im darauffolgenden Jahre erkannte Günther (7) den nachteiligen Einfluß, den die Schwächung der Emissionslinien einzelner Bestandteile durch selektive Absorption anderer Bestandteile der Analysensubstanz ausüben kann. Er bildete sodann mit Wilcke (8) die Kornzählmethode im Anschluß an die Erkenntnis Eggerts und Noddacks (9) aus, daß Proportionalität zwischen Lichtenergie und der Zahl der entwickelten Körner nur im Bereich geringer Schwärzungen gültig ist. Glocker und Frohnmayer (10) bezeichneten unter anderem als die unvermeidlichen Fehler der Methode die soeben genannte Anregungsbeeinflussung und die Verdampfung, weshalb sie die Emissionsmethode überhaupt verwarfen. Günther und Stranski (11), sowie Günther und Wilcke (12) zeigten nun, daß der Beeinflussungseffekt durch Einbetten in eine Trägersubstanz vermindert werden konnte, während der Vortragende heute eine weitere Methode zur Beseitigung der Irrtümer, welche durch ungleichmäßige Verdampfung auftreten, darlegen wird.

Was die apparative Entwicklung anlangt, so arbeitete bereits Moseley wegen der Luftabsorption mit einem Vakuum-Spektrographen,

Siegbahn (1) und (21) schuf in der Folgezeit sowohl Spektrographen für die Drehkristallmethode mit hoher Dispersion und Meßgenauigkeit, als auch einen Typ brauchbarer metallischer Glühkathodenröhren, während Hadding (13) das Vorbild für den heute wohl am meisten eingeführten Ionenröhren-Typ konstruierte.

Auf der Naturforscherversammlung 1922 beschrieb der Vortragende (14) einen Hochvakuum-Spektrographen, welcher die meisten derjenigen Einrichtungen bereits enthielt, die in der Folgezeit von anderer Seite als notwendig bzw. erwünscht erkannt wurden: Einrichtung für Dreh- und Festkristallmethode, Bewegung des Kristalls mit gleichförmiger Umlaufsgeschwindigkeit von außen, hohe Dispersion zur Vermeidung von Koinzidenzen beim Auswerten der Spektrogramme, Arbeiten ohne Röntgenfenster mit Hochvakuum in Röhre und Spektrograph. Ein Jahr darauf veröffentlichte er seine analytische Röntgenröhre (15), deren Weiterbildung in diesem Vortrag beschrieben werden soll. Die in den folgenden Jahren gebrachten Konstruktionen von Günther und Stranski (16) und (11) bewegten sich in der gleichen Richtung.

Der Stand der Ergebnisse vor der heutigen Tagung war folgender: In einzelnen Fällen gelang es, den quantitativen Röntgennachweis mit dem analytischen Befund in Einklang zu bringen. In allen Fällen wurden dem Analysenstoff Vergleichsstoffe bestimmter Menge zugesetzt, die im periodischen System dem Analysenstoff relativ benachbart sind. Soweit nicht Anregungsbeeinflussung eintrat, wurde Proportionalität zwischen Linienintensität und Substanzmenge gefunden. Mit größerer Sicherheit tritt letzteres bei Verwendung einer Trägersubstanz ein. Die Intensität wurde durch Abzählung der Schichten, Photometrierung oder durch Silberkornzählung gemessen. Letztere Methode kann natürlich für die praktische Verwendung nicht in Frage kommen. Es wurden aber auch erhebliche Fehlresultate erzielt, wie Hadding (4), Glocker (10) und Goldschmidt (17) gezeigt haben. Und auch die Nachweise von Spuren der neuen Elemente Nr. 43, Nr. 61, Nr. 75 sowie Nr. 93 konnten zum mindesten von gewissen Seiten nicht reproduziert werden (18), (33), (34). Man konnte also bisher von einer quantitativen Methode nur mit Vorbehalt sprechen.

Bezüglich der Grenze der Methode ist beachtenswert die Erweiterung der Kristallmethode bis herab zu Kohlenstoff als Emissionskörper durch Dauvillier (19) bei einer Wellenlänge von 45,3 Å für die CK_α-Linie.

Ungenügend geklärt waren bis heute die Intensitäten der Linien und die photographische Grundlage. Dieses zeigt auch die Zusammenstellung unseres derzeitigen Wissens von Dorgelo (31), aus der man z. B. ersieht, daß man über die Intensitäten der Röntgenlinien verschiedener Stoffe noch wenig weiß.

Wenn auch die Proportionalität zwischen absorbierter Energie und Silberkornzahl im Gebiet der Wellenlängen zwischen 365 und 436 $\mu\mu$ (9) und im Gebiet der Röntgenstrahlen die Kornzählmethode für Schwärzungswerte von 0,08 bis 0,27 (12) als gültig erkannt ist, wenn ferner auch die Absorptionswerte für eine Röntgenemulsion zwischen 900 und 1700 X. E. bestimmt wurden, die Beziehungen zwischen Intensität der Linien (bolometrisch oder iontometrisch gemessen) einerseits und photographischer Platte andrerseits teilweise bekannt sind, so sind die Intensitätsbeeinflussungen der Stoffe untereinander und die ungenügende Kenntnis der unbeeinflußten Einzelintensitäten bisher ein gewisses Hindernis für eine einfache allgemeine Methode. Auch dürfte die wechselnde Beschaffenheit des Filmmaterials einen Einfluß auf die Ergebnisse ausüben.

Es wird daher zunächst nichts anderes übrig bleiben, als empirisch Element für Element die Methode zu erproben, wie dies der Vortragende (6) von Anfang an für erforderlich gehalten hat, und wie dies auch Coster und Nishina (20) wegen des Einflusses der chemischen Bindung tun. Davon unabhängig lassen sich aber heute schon grundsätzliche Verbesserungsvorschläge machen.

III. Beseitigung grundsätzlicher Fehlerquellen.

a) Anregungsbeeinflussung.

Da dieser Effekt von Günther und seinen Mitarbeitern erkannt und bearbeitet worden ist, möge auf die diesbezügliche Literatur hier nur nochmals verwiesen werden (7), (11), (12). Es ist zu hoffen, daß es gelingen wird, durch die Einbettungsmethode diesen Fehler zu beheben, so daß hier klare Verhältnisse geschaffen werden.

b) Verdampfung.

Die Methode der Erneuerung der Oberfläche des Analysenstoffes.

(gemeinsam mit Heinz Fuchs bearbeitet).

1. Form und Bewegung des Analysenkörpers.

Vortragender hatte schon durch die Einbettungsmethode einen Weg beschritten, die Erwärmung durch Wärmeableitung zu vermindern, und die Verdampfung durch den mechanischen Einschluß und den Zusatz von Bindemitteln herabzusetzen. Da dies nicht in allen Fällen zum Erfolg führte, wurde nunmehr eine radikalere Lösung gesucht: Man setzt voraus,

daß verschiedene Verdampfung der verschiedenen Elemente und Verbindungen in der Analysensubstanz stattfindet, wodurch sich deren Zusammensetzung ändert. Aber man sorgt dafür, daß die von den Elektronen getroffene Oberfläche der Analysensubstanz während der Bestrahlung innerhalb des Vakuums der Röhre erneuert wird, wodurch konstante Verhältnisse der Intensität geschaffen werden.

Die Erneuerung der Oberfläche kann leicht bewirkt werden, wenn das Einbettungsmaterial zusammen mit Analysen- und Vergleichsstoffen zunächst zu einem Pulver gemengt und dann mit Hilfe eines Bindemittels zu einer leicht backenden Pastille gepreßt wird, die sich leicht abschaben läßt.

Aus den oben erwähnten Gründen muß das Einbettungsmaterial (Trägerstoff) etwa folgende Eigenschaften besitzen: gute elektrische und Wärmeleitfähigkeit bzw. große Wärmekapazität zur Verminderung der Erhitzung der Analysensubstanz, keine oder geringe Absorption für die von der Analysensubstanz ausgehenden Eigenstrahlungen. Ferner darf es selbst die Eigenstrahlung des Analysenmaterials nicht anregen. Auf alle Fälle wird man es in solchem Überschuß und die anderen Stoffe in so feiner Zerteilung verwenden, daß jedes Atom oder Molekül (wenigstens statistisch gerechnet) isoliert in ihm eingelagert ist. Ferner soll es gegebenenfalls auch geeignet sein, die zu untersuchenden Stoffe etwa durch Adsorption oder Absorption festzuhalten und so vor der Verdampfung zu schützen. Unter Umständen kann ein Bestandteil des Analysenmaterials selber als Trägerstoff dienen. (Gesteinsanalyse u. a.).

Als Material haben sich Graphit (6) und SiO_2 (12) praktisch bewährt, doch wird die Zahl der geeigneten Stoffe bedeutend größer sein. So sind Versuche mit aktiver Kohle, Tonerde und anderen Adsorbentien im Gange. Jedenfalls werden es immer Stoffe aus Elementen mit niedrigem Atomgewicht sein. Analysen- und Vergleichsstoffe werden nach gründlicher Vermengung evtl. nach Eindampfen aus Lösung als Pulver mit einem Bindemittel, insbesondere Wasserglas, angerührt und mit Hilfe einer Pastillenpresse im Trockenofen zu einem Stabe geformt, welchen wir als Analysenkörper bezeichnen wollen. Als Beispiel für die Zusammensetzung sei angeführt: Analysenstoffe 2 und 3 Proz., Vergleichsstoffe 1, 2 und 4 Proz., Trägerstoff und Bindemittel 88 Proz. Die Herstellung eines solchen Analysenkörpers zeigen die Fig. 1 u. 2.

Es muß natürlich Sorge getragen werden, daß die Elektronen nur auf diesen Analysenkörper treffen, welcher zwecks Erneuerung seiner Oberfläche in einer geeigneten Metallhülse

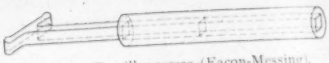


Fig. 1. Pastillenpresse (Façon-Messing).

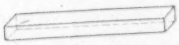


Fig. 2. Analysenkörper, gepreßt.

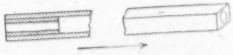


Fig. 3. Schubkörper mit eingelötetem Muttergewinde.

gekühlt und gleichzeitig gedreht und vorgeschoben werden muß. Diese zweifache Bewegung wird dadurch bewirkt, daß ein Vorschubkörper (Fig. 3) mit Muttergewinde, der denselben Querschnitt wie der Analysenkörper hat, mit Hilfe des Drehkörpers (Fig. 4) auf der Innenspindel (Fig. 5) sich bewegt. Drehen sich Drehkörper

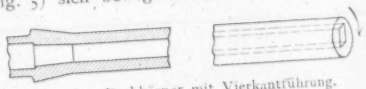


Fig. 4. Drehkörper mit Vierkantführung.

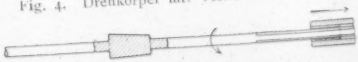


Fig. 5. Vorschub-Innen-Spindel mit Konus.

und Innenspindel mit verschiedener Geschwindigkeit, so wird der Vorschubkörper und mit ihm der Analysenkörper unter gleichzeitiger Drehung um die Längsachse vorgeschoben.

Die bisher beschriebenen Teile der Einrichtung werden als Ganzes durch den Konus des Drehkörpers als herausnehmbarer Teil (Fig. 6) in einen

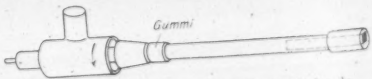


Fig. 6. Herausnehmbarer Teil der Dreh-Anode.

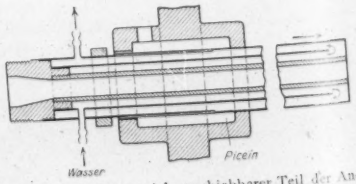


Fig. 7. Festsitzender, axial-verschiebbarer Teil der Anode.

festsitzenden Teil (Fig. 7) der Anode geschoben. Letzterer selber ist unter Picein gedichtet axial-ver-

schiebbar zwecks Abstandsänderung. Als Vakuumdichtung dient eine Außenhülse, gefüllt mit Vakuumfett (Fig. 8). Drehen sich nun die Innen-

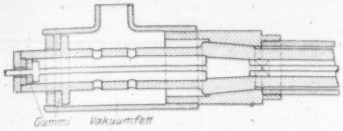


Fig. 8. Führung und Dichtung des Drehkörpers.

teile mit verschiedener Geschwindigkeit, so trifft der vorgeschobene Analysenkörper am inneren Ende der Anode auf eine Kappe aus isolierendem Material, welche durch zwei scharfe Schneiden die Oberfläche jeweils abschabt (Fig. 9 u. 10). Durch

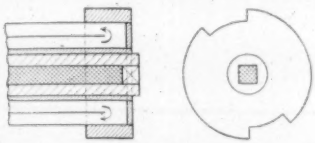


Fig. 9. Anodenkopf mit Bajonett-Ring.

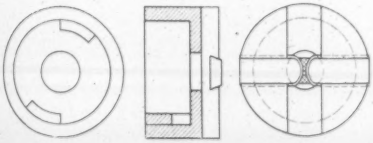


Fig. 10. Isolierkappe mit Schiebern.

dieses Schaben werden gleichzeitig Zerstäubungsprodukte von der Kathode (Wolfram usw.) beseitigt, welche die Analyse stören. Je nach der Verdampfungsgeschwindigkeit des Analysen-

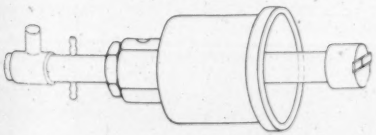


Fig. 11. Gesamt-Anode mit Schliffglocke.

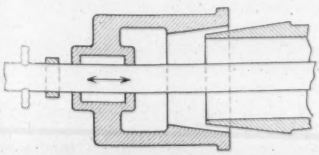


Fig. 12. Befestigung der Anode am Schliff der Röhre.

materials wird die Differenzgeschwindigkeit der beiden Umdrehungen geregelt. Während die Fig. 11 und 12 Anodenschliff und Befestigung der Anode an der Röhre darstellen, ist in Fig. 13 der Antrieb der beiden ineinandergelagerten Drehkörperachsen gezeichnet. Diesem Zweck dienen zwei kleine Spindelstöcke, wie sie

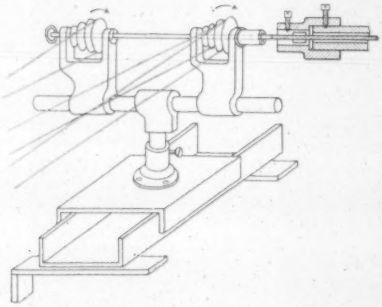


Fig. 13. Antrieb-Mechanismus für Innen- und Außen-Teile mit verschiedener Geschwindigkeit.

für Uhrmacherzwecke üblich sind, auf einer gemeinsamen Wange. Die Wange selbst befindet sich auf einem nach zwei Koordinaten verschiebbaren Reiter, das Ganze ist auf einer U-Schiene gelagert. Da auch eine Neigung der Wange möglich ist, kann die Achse der beiden Spindelstöcke genau in die Verlängerung der Anodenachse einjustiert werden. Dies ist eine Vorbedingung für den vakuumdichten Abschluß der sich drehenden Konusse. Es kommt nun nur noch darauf an, einen sicheren Antrieb der beiden Spindelrädchen mit den gewollten verschiedenen Geschwindigkeiten zu erreichen. Besser als mit Riemenantrieb wird dies mit Kettenantrieb bewirkt.

2. Röntgenröhre.

Die Röntgenröhre wurde aus im Handel befindlichen Teilen zusammengesetzt und zwar aus Fittings (Schmiedeeisen), wie sie in der Dampftechnik Verwendung finden. Dies hat außer dem Vorteil der Wohlfeilheit und sofortigen Beziehbarkeit des vollkommen vakuumdichten Materials, den Zweck, lauter laufende Drehkörper zu verwenden, so daß alle Ansätze an der Röntgenröhre ebenfalls streng laufend passen. Fig. 14, 15 zeigen die Ausgangsteile und den zusammengeschweißten Röhrenkörper. Vor dem Zusammenschweißen mußten die Schliffe dadurch hergestellt werden, daß man auf die Rohrstücke Ringe aufschweißte, von denen dann Schliffe abgedreht wurden. Der Mittelteil der

Röhre ist ein Kreuzstück von 3, 3, 3, 2 engl. Zoll Gasgewinde.

Die Kathode mußte nun natürlich mittels eines Isolators zugeführt werden, welcher die Spannung von 150 K.V. und einen Strom von 150 Milliamp. sowie einen Glühstrom von etwa

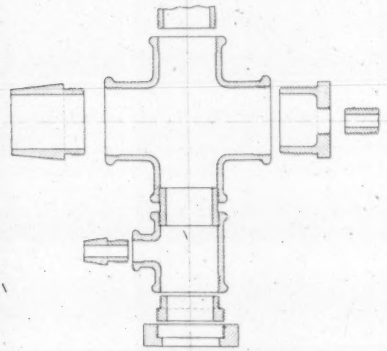


Fig. 14. Analytische Röntgen-Röhre. Einzel-Teile (Normal-Fittings.)

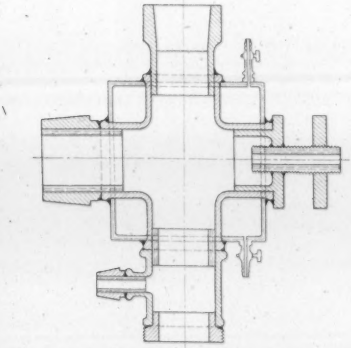


Fig. 15. Verschweißter Röhren-Körper mit Wassermantel.

20 Amp., womöglich ohne Kühleinrichtung, aushalten sollte. Gleichzeitig sollte er einfach und billig sein. Es wurde daher an Stelle der vielfach üblichen Porzellanisolatoren die in der Fig. 16 gezeichnete Glasglocke verwandt, welche mittels Schliffes Picein-gedichtet auf den Eisenschliff aufgesetzt wird. Dieser Schliff muß ein Innenschliff sein, weil ein Außenschliff die darüber greifende Glasglocke beim Evakuieren leicht auseinandersprengt, selbst wenn diese, wie es hier der Fall ist, eine Dicke von 5—10 mm besitzt. Die in Fig. 16 gezeichnete Form der mit einem engeren Schliff einsetzbaren Kathodenzuführung hat sich für die genannte Beanspruchung ohne jede Kühlung bewährt. Es ist nur notwendig, je zwei Platindurchführungen von 0,5 mm Durchmesser einzuschmelzen und die Weiterführung des Stromes, sowie die Abführung der Wärme durch je einen Kupferdraht von 1—2 mm Dicke zu bewirken. An den unteren Enden der Kupferdrähte ist eine käufliche kleine Porzellansteckdose angebracht, in diese steckt man eine gleiche Steckdose mit

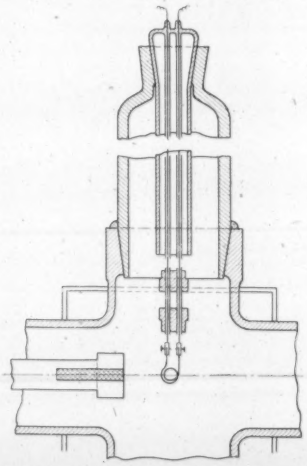


Fig. 16. Kathoden-Isolator und Einsatz (90° gedreht gezeichnet).

Steckstiften, welche auf ihrer unteren Seite mit zwei Befestigungsklemmen für die Glühspirale versehen sind. Diese Klemmen werden erfahrungsgemäß am besten wie die für die Laubsägeblätter üblichen konstruiert. Die Glühspirale wird mit Hilfe einer Einrichtung, wie sie bereits Stenström (21) beschrieben hat, aus 0,4 mm starkem und etwa 30 cm langem Wolframdraht gewickelt. Beim Aufwickeln zieht man den Draht durch eine Spiritusflamme, das Glühen in der Einrichtung kann unbeschadet im Gebläse stattfinden, die Abkühlung im Exsikkator. Die obere Stromzuführung wird unter Öl gesetzt, wodurch Sprünge in der Zuführung verhindert werden; der Glühstrom übersteigt mitunter 10 Amp.

Fig. 17 zeigt die Röhre betriebsfertig an den Spektrographen angeschraubt. Der Spektrograph ist der vom Vortragenden (14) früher beschriebene Hochvakuum-Spektrograph, der mit seinen sämtlichen Einrichtungen sich im Laufe

der Jahre bestens bewährt hat. Der Motor ($^1/_4$ PS.) für die Dreheinrichtung des Kristalls wird gleichzeitig auch für die Dreheinrichtung der Anode benutzt. Es sei noch bemerkt, daß es natürlich vorteilhaft ist, die isolierte Kathode vertikal aufzubauen, weil dadurch Gefährdung durch Hochspannung nahezu ausgeschlossen ist; Erdung an der Anode (Fig. 17) im Anschluß

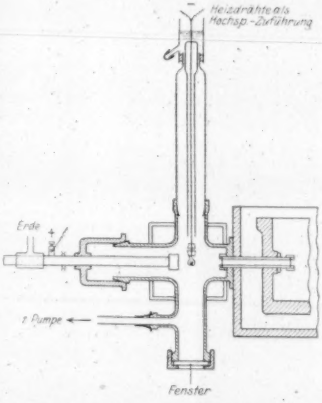


Fig. 17. Betriebsfertige Röhre am Spektrographen.

an die Wasserkühlung. Bleischutzmaßnahmen sind hier nicht erwähnt, aber dringend erforderlich.

3. Die Hochvakuumanlage.

Nicht nur die Anbringung der Drehanode und die erleichterte Isolation der Glühkathode lassen es erwünscht erscheinen, einen großen Durchmesser der Röntgenröhre zu haben. Es ist auch erwünscht, von unten her mittels Spiegels durch ein Fenster einen Einblick in die Röhre zu haben. Außerdem kann dieses aus 5 mm starkem Glas bestehende Fenster leicht abgeschraubt werden, so daß man in das Innere der Röhre hineingreifen kann, z. B. um das abgeschabte Analysenmaterial aus einem geeigneten Auffangbehälter zu entnehmen oder sonstige Manipulationen vorzunehmen. Das dadurch bedingte große Volumen der Röhre ist aber kein Nachteil. Gestatten es doch die heutigen Hochvakuumpumpen (22), (23) auch derartige Räume ohne Zeitverlust zu evakuieren, zumal wenn man in der Lage ist, die Metallteile der Röhre, die hier zu einem Ganzen zusammengeschweißt sind, stark auszuglühen.

Fig. 18 zeigt die Ansicht der gesamten Vakuumanlage. Bemerkenswert sind insbesondere die weiten Rohrleitungen nicht unter 15 mm Durchmesser und große Hähne mit 10 mm Bohrung, sowie die Meßinstrumente. Bedingen erstere die Möglichkeit, die hohe Sauggeschwindigkeit einer großen Pfeifferschen Ölpumpe (24) in Verbindung mit der Quecksilberdampfpumpe des Vortragenden (22) voll auszunutzen, so ist die Anbringung von Meßinstrumenten und Hähnen eine außerordent-

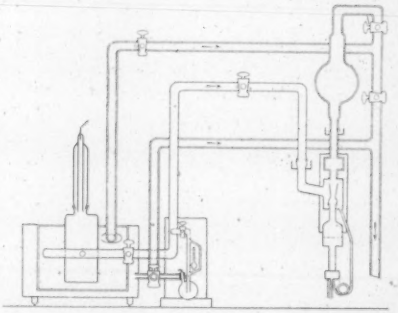


Fig. 18. Hochvakuum-Anlage: Ansicht.

liche Erleichterung zur Prüfung auf Dichtigkeit und zur Verfolgung des Vakuums während des Betriebes (25). Allerdings müssen die Hähne bestens geschliffen sein. Dann aber kann man sie mit Fett einsetzen und statt mit dem gefürchteten Quecksilber[1]) mit Vakuumöl abdichten. Bei Verwendung zähen Gummifetts nach den Vorschriften von Rother (26) halten die Hähne monatelang ohne Erneuerung des Fettes und Öles. Auch verhindern sie keineswegs die Erreichung eines Vakuums weit unter 10^{-5}. Ein solches Vakuum ist nun aber keineswegs erforderlich, bei Anwesenheit der Analysenpastille fast nie zu erreichen. Deswegen bedient sich Vortragender der kombinierten Elektronen- und Ionen-Entladung in der Röhre (15), (27). Das Brennen der Glühkathode erleichtert den Betrieb auch dann, wenn keine vorzugsweise Elektronenentladung stattfindet. Nebenbei ist es sehr erwünscht, in der Glühkathode eine zentrale Beleuchtung zur Beobachtung des Schabevorganges in der Röhre zu haben.

Bemerkt sei noch, daß ein Vorratsballon von etwa 20 Litern im Vorvakuum das Ab-

1) Trotz jahrelangen Umganges haben Vortragender und seine Mitarbeiter niemals schädliche Wirkungen des Quecksilbers erfahren, was wohl auf individuelle Anlage oder gute Lüftung zurückzuführen ist.

stellen der Ölpumpe je nach den Verhältnissen für kürzere oder längere Zeit gestattet.

4. Hochspannungsanlage.

Leider war Vortragender bis vor wenigen Wochen nicht in der Lage, die im Vorhergehenden beschriebenen Einrichtungen für die Forschungen selbst zu verwenden, da ihm eine geeignete Hochspannungsanlage noch nicht zur Verfügung stand. Dennoch kann aus den Vorversuchen und den ersten Aufnahmen mit der nun zu besprechenden neuen Anlage das Ergebnis gezogen werden, daß die mechanischen und vakuumtechnischen Anlagen den Anforderungen für die quantitative Analyse mit Hilfe des Drehanodenverfahrens in vollem Umfange genügen. Daher werden sie natürlich auch für alle anderen Anforderungen ausreichen.

Infolge der Verdünnung des Analysenmaterials im Analysenkörper wird entsprechend die Linienintensität herabgesetzt. Ist die Verdünnung wie gewöhnlich räumlich berechnet, so ist die Intensitätsabnahme nach der entsprechenden Fläche anzunehmen. Ferner ist auf große Dispersion des Spektrographen nach allseitiger Erfahrung größter Wert zu legen. Vortragender behielt daher den ursprünglichen großen Durchmesser des Spektrographen von 30 cm bei. Leider konnte er aus äußeren Gründen die Röntgenröhre nicht so nahe an den Spalt des Spektrographen heranbringen, wie es erwünscht wäre. Aber auch ohne dies war nach dem Vorausgehenden eine hohe Röhrenstromstärke unbedingtes Erfordernis. Außerdem aber hält Vortragender zur Vermeidung von Irrtümern die Möglichkeit zur Anregung der K-Serien sämtlicher Elemente ebenfalls für eine Notwendigkeit. Da die Anregungsspannung des Urans bei 115 K.V. liegt, mußte die Röhrenspannung erheblich höher sein. Diese Forderung sollte Gemeingut aller Röntgenspektroskopiker sein. Dies erhöht allerdings die Kosten der Anlage beträchtlich. Zu um so höherem Danke ist Vortragender der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und der Giessener Hochschulgesellschaft sowie dem hessischen Staate verpflichtet, daß sie die Mittel für die Beschaffung einer Hochspannunganlage so hoher Anforderungen und Kosten bewilligt haben. Die Erfahrungen mit dieser Anlage, die erst seit einigen Wochen betriebsfertig ist und an welcher noch verschiedene Verbesserungen anzubringen waren, um sie voll auszunutzen, ohne einzelne Teile zu gefährden, sind noch nicht hinreichend, um eine eingehende Beschreibung zu rechtfertigen. Doch sei in einer schematischen Zeichnung, Fig. 19, ihr Aufbau gezeigt sowie einige Zahlenangaben über ihre Leistungen angeschlossen (Tab. I).

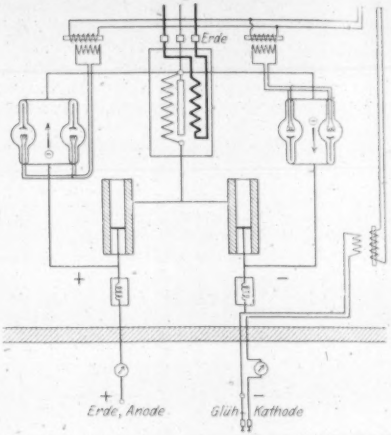


Fig. 19. Hochspannungs-Anlage. Schema für Gleichrichtung und einseitige Erdung.

Tab. I. Leistung der Hochspannungsanlage.

Gegenstand	Normal	Maximal	Einheit
Spannung	130	155	Kilo-Volt
R. Röhren-Strom . .	30	120	Milli-Amp.
R. R. Heiz-Strom . .	10	20	Ampère
Ventil-R. H. Str. . .	7	8	„
Spg.-Schwankung .	± 5	± 20	Proz.
2 Kondensatoren . .	à 47000		Centimeter
Einanker-Umformer	50 Per.	440/340	Volt ≂/⎓
dgl. Leistung	7·5		K.V.A.

Einige Einzelheiten über die Herkunft der verwendeten Apparate und Materialien mögen hier folgen.

Vakuum. Eine größere sog. Kammer-Ölpumpe und Quecksilberdampfpumpe des Vortragenden hergestellt von der Firma Pfeiffer, Wetzlar. Vorvakuummeter nach Reiff und Hochvakuummeter nach Wohl, ebenfalls von Pfeiffer-Wetzlar. Vorratsglasballons von 20 Liter Inhalt lieferte die Firma Gundelach in Gehlberg entgegenkommenderweise, große Hähne von 10 mm Bohrung Glasfirmen in Frauenwalde i. Thür.

Hochspannung. Die von der Notgemeinschaft überlassene Anlage wurde von Siemens und Halske (jetzt Siemens-Reiniger-Veifa) hergestellt. Leider konnte die Firma den Wunsch auf Herstellung von Ventilröhren für einen Dauerstrom für mehr als 75 Milliampère pro Röhre nicht erfüllen. Vortragender hofft jedoch, die Ventilröhrenfrage auf Grund einer eignen Patentanmeldung (35) in einer für Wissenschaft

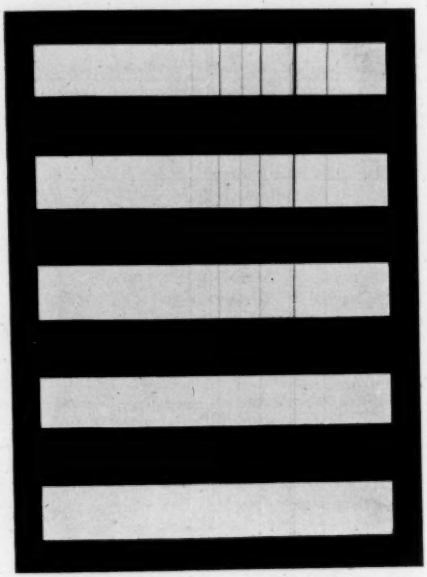


Abb. 1.

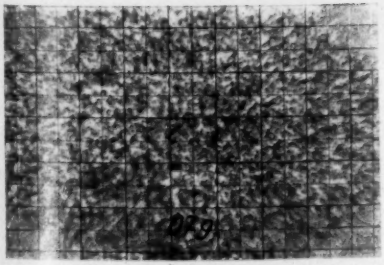


Abb. 2.

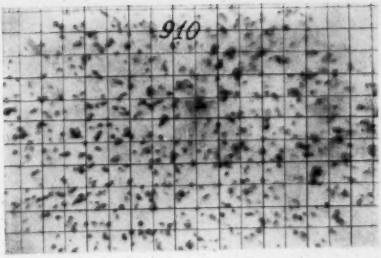


Abb. 3.

und Technik befriedigenden Weise lösen zu können.

Spektroskopische Einrichtung. Der nach den Angaben des Vortragenden von Pfeiffer gelieferte Spektrograph mit Öldichtung war allen Anforderungen gewachsen. Die schmiedeeisernen Fittings für die neue Röntgenröhre können durch Vermittlung jeder größeren Eisenhandlung bezogen werden. Die erforderlichen Fasson-Messingteile stammen von der Firma Cochius in Berlin. Die Spindelstöcke für den Antrieb lieferte Lorch und Schmidt in Frankfurt in entgegenkommendster Weise. Die Porzellankappe mit Schiebern für die Anode stellte die Staatliche Porzellanmanufaktur in Berlin her.

Verschiedenes. Wolframdrähte überließ die Osram G. m. b. H., Aluminiumfolien, ein Musterheft mit verschiedensten Dicken, stammen von dem Aluminiumwalzwerk in Singen. Picein stellt die Hamburg-Newyorker Gummiwarenfabrik, Hamburg, her, während das Vakuumgummifett von Pfeiffer hergestellt wurde. An Röntgenfilms wurde am liebsten der Doneo Röntgenfilm von Schleußner-Frankfurt verwendet. Es wurde aber auch mit Kodak und Agfa gearbeitet.

Alle genannten Apparate und Materialien können als durchaus brauchbar bezeichnet werden. Vortragender nimmt Veranlassung, den genannten Firmen für ihr entgegenkommendes Verhalten bei der Lieferung und das Eingehen auf zahlreiche Sonderwünsche seinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

c) Die photographische Grundlage: Die Einkorn-Vielschichten-Methode.

Will man die endgültige Lösung des Verfahrens durch Zählung hintereinanderliegender Filmschichten, auf denen eine bestimmte Linie gerade noch zu sehen ist, ins Auge fassen, so sind hierfür besondere Anforderungen an das photographische Material zu stellen. Abb. 1 (Tafel VI) zeigt das Prinzip an einer Stahlanalyse, die aber mit einer zu geringen Zahl von Schichten ausgeführt wurde. Die Unregelmäßigkeit in der Schichtdicke der aufgegossenen Emulsion kann z. B. das Analysenresultat erheblich fälschen. Dieser Fehler wird umso kleiner, eine je größere Anzahl von Schichten Verwendung findet, da sich dann die Unregelmäßigkeiten statistisch immer mehr ausgleichen. Aus diesem Grunde dürften sehr dünne Schichten erwünscht sein. Nach Messungen des Vortragenden schwankt die Schichtdicke käuflicher Emulsionen von etwa 10 verschiedenen Fabriken zwischen 0,01 und 0,03 mm. In diesen Schichten wurde ferner die Korngröße der entwickelten Körner gemessen, welche man erhält, wenn die Platten jeweils bis zu ihrem Schwellenwert belichtet wurden. Dieser Schwellenwert lag in allen Fällen bei einer Schwärzung $S = \lg J/J_0 < 0{,}25$. Da Vortragender insbesondere nach feinkörnigen Emulsionen auf der Suche war, ergaben sich recht kleine Korngrößen, nämlich zwischen 650 und 2000 $\mu\mu$, der belichteten und fixierten Körner. Daraus folgt, daß die dünnste Schicht eine Tiefe von 10—100 Korndurchmessern besitzt. Eine Spezialemulsion hatte tatsächlich bei einer Korngröße von ca. 1000 eine Schichtdicke von 10000 und diese Emulsion war durchaus nicht unempfindlich, sondern hatte etwa $^1/_7$ der Empfindlichkeit einer Rapidplatte.

Aber nicht allein die Größe der Einzelkörner und die Dicke der Schicht, sondern auch die Anzahl der Körner in der Schicht pro Flächeneinheit ist für die Wiedergabe von Intensitätsverhältnissen von Bedeutung. Dies hängt mit der von Goldberg (28) näher gemessenen Erscheinung der Trübung zusammen, durch die vom Lichte nicht getroffene Körner in der Nachbarschaft der angestochenen gewissermaßen infiziert werden. Eine solche Trübung beobachtet man nun um so weniger, je feinkörniger die Emulsion und je geringer die Anzahl der Körner in der Flächeneinheit ist. Die Kornzahl in der Flächeneinheit haben bereits Schaum und Bellach (29) gezählt. In den vorher erwähnten Schichten zählte der Vortragende zwischen 120 und $1050 \cdot 10^3$ Körner im mm^2, gezählt in der ganzen Tiefenausdehnung der belichteten, entwickelten und fixierten Schicht. Bedeutend höher aber sind die Ag-Br-Kornzahlen von Haus aus in den unbelichteten Emulsionen, wo sie von Schaum und seinen Schülern (30) zu 10^5 bis 10^7 gemessen wurden. Nach den Erfahrungen des Vortragenden dürfte eine Ag-Kornzahl von $100 \cdot 10^3$ bei einer Größe von 100 $\mu\mu$ das oberste sein, was eine Emulsion haben sollte, um die Erscheinung der Trübung bei höheren Expositionen einigermaßen zu vermeiden. Abb. 2 u. 3 zeigen solche Emulsionen mit einer Kornzahl von 1000 und $300 \cdot 10^3$ in der belichteten Schicht. Für die Verwendung zur quantitativen Analyse soll jedoch der Versuch unternommen werden, Feinkörnigkeit und Verdünnung noch weiter zu treiben, zumal die Empfindlichkeit auch bei kleinen Körnern groß sein kann. Daß dieses Ziel auch aus ganz anderen Gründen lohnt, geht aus der Entwicklung der Photographie hervor, die dahin strebt, mit kleinen Apparaten auf kleine Formate Aufnahmen zu machen, welche hinterher eine erhebliche Vergrößerung vertragen. (Leika-Kamera von Leitz, Photographie aus der Luft, Kinematographie u. a.). Für die speziellen Zwecke aber kommt insbesondere eine Verminderung der Schichtdicke auf einige wenige Korndurchmesser in Betracht. Derartige

Schichten sollen im folgenden als sogenannte Einkornschichten bezeichnet werden. Es steht zu erwarten, daß man auf diesem Wege bis zu 100 photographische Schichten hintereinander schalten kann, auf denen noch ein photographischer Eindruck bei höheren Intensitäten zu finden ist. Die vorderen Schichten werden gewissermaßen als Abschwächungsfilter wirken und man könnte daran denken, ihnen zu diesem Zwecke, wie das ja schon aus anderen Gründen geschieht, bestimmte Stoffe zuzusetzen. Auf jeden Fall wird man auch bei höheren Intensitäten auf den hinteren Schichten Schwärzungen bekommen, die in das Gebiet der Auszählbarkeit fallen. Auf die mögliche Verwendung des Vielschichtenverfahrens für die Photometrie überhaupt sei hier nur hingewiesen.

Die Verwendung von 100 Schichten hintereinander verlangt nun, um keine ernstlichen Fokussierungsfehler zu machen, ein außerordentlich dünnes Unterlagsmaterial. Auch aus Gründen der Absorption ist dies notwendig. Je häufiger ferner die photographische Schicht durch Zwischenlagen unterbrochen wird, um so erfolgreicher wird die Trübungserscheinung in der Tiefenrichtung beseitigt werden. Da das Material keinerlei mechanischer Beanspruchung ausgesetzt ist, wird ein Herabgehen auf einige Hundertstel Millimeter vielleicht nur Schwierigkeiten bei dem Gießen der Emulsion machen. Jedenfalls möchte der Vortragende diese Gelegenheit erneut benutzen, die photographischen Firmen um Versuche in der angegebenen Richtung zu bitten. Abb. 2 u. 3 zeigen Mikrophotogramme zweier der besten Emulsionen, die Vortragender bisher in Händen gehabt hat. Selbstverständlich dürfen die Emulsionen keine größeren Klumpen enthalten, wie dies heute fast allgemein der Fall ist. In verklumpten Emulsionen kann man weder Körner zählen, noch Intensitäten messen, noch mit diesen Vergrößerungen herstellen.

Unter allen Umständen aber muß die Kornzählung als Indikator für die Brauchbarkeit der Platten zur Intensitätsmessung bereits in der ursprünglichen Emulsion beginnen. Diese Arbeit wird bei den verdünnten Einkornschichten sehr viel leichter zu bewältigen sein, so daß hierdurch auch die Plattenforschung einen Nutzen haben wird.

IV. Richtlinien für die Entwicklung der Methode und Apparate.

Nach Vorstehendem möchte der Vortragende glauben, daß sich die Methode am zweckmäßigsten in folgender Richtung entwickeln dürfte:

Verwendung einer Trägersubstanz wegen der Verdampfung und Anregungsbeeinflussung trotz geringerer Strahlungsintensität in Verbindung mit der Methode der Oberflächenerneuerung. Röntgenröhre für hohe Röhrenstromstärken für wahlweisen Glühkathoden- oder Kaltkathoden-Betrieb. Bestmögliches Pumpenmaterial, möglichst großes Volumen der Röntgenröhre. In allen Fällen die Anode so nah wie möglich an den Spalt. Dagegen der Weg vom Kristall zur Platte möglichst groß, nicht unter 15 cm.

Es dürfte zweckmäßig sein, die Dispersion möglichst einheitlich zu regeln. Mit Rücksicht auf die zunehmenden Erkenntnisse bzgl. des Einflusses der chemischen Bindung auf die Absorptionswellenlänge, die wir ursprünglich Bergengreen (32) verdanken, muß die höchste Dispersion auch für Analysenzwecke gefordert werden. Denn dies würde in vielen Fällen die Röntgenanalyse gerade über die anderen Methoden erheben. Man sollte daher einen Abstand Kristall-Platte von 150 mm nicht unterschreiten. Denn bei einer Spaltweite von etwa 0,025 mm ergibt das eine Auflösung von etwa 0,5 XE. Diese Genauigkeit muß die Auswerteeinrichtung besitzen. Die hierdurch entstehenden höheren Belichtungszeiten oder stärkeren Röntgenapparaturen müssen zugunsten der Genauigkeit unbedingt in Kauf genommen werden. Röntgenapparatur für eine Röhrenspannung nicht unter 150 KV. Die hierdurch bedingten Isolationsschwierigkeiten erhöhen sich noch durch die unumgängliche Forderung einseitiger Erdung. Dementsprechend werden sich die Röntgenröhren in dem Sinne entwickeln, daß auf einem metallischen Körper mit geerdeter drehbarer Anode vertikal ein einfacher Glasisolator für die Kathodenzuführung sitzt. Zur photographischen Intensitäts- und Mengenbestimmung dienen möglichst viele hintereinander geschaltete photographische Schichten folgender Beschaffenheit: Hohe Verdünnung und Gleichmäßigkeit der an sich kleinen, aber empfindlichen Körner, geringste einseitig gegossene Schichtdicke (Einkorn-Schichten), dünnste Filmunterlagen. Auf diesem Wege werden die Vorteile der Schichtenzählung und der Silberkornzählmethode unter den günstigsten Bedingungen ausgenutzt.

Literatur.

1) Siegbahn, Zeitschr. f. Phys. **4**, 61, 1921.
2) Glocker u. Traub, Physik. Zeitschr. **22**, 345, 1921.
3) Bouwers, Zeitschr. f. Phys. **14**, 374, 1923.
4) Hadding, Zeitschr. f. anorg. u. allg. Chem. 122, 195, 1922.
5) Coster, Nature, 1923 und Zeitschr. f. Elektrochemie **29**, 342, 1923.
6) Stintzing, Zeitschr. f. phys. Chem. **108**, 51, 1924.
7) Günther, Zeitschr. f. angew. Chem. **37**, 355, 1924.
8) Günther u. Wilcke, Ann. d. Chem. **440**, 203, 1924.

9) Eggert u. Noddack, Sitzungsber. d. preuß. Akad. d. Wissensch. 621, 1921.
10) Glocker u. Frohnmayer, Ann. d. Phys. **76**, 369, 1925.
11) Günther u. Stranski, Zeitschr. f. phys. Chem. **118**, 257, 1925.
12) Günther u. Wilcke, Zeitschr. f. phys. Chem. **119**, 210, 1926.
13) Hadding, Zeitschr. f. Phys. **3**, 369, 1920.
14) Stintzing, Physik. Zeitschr. **23**, 463, 1922.
15) Stintzing, Zeitschr. f. phys. Chem. **107**, 163, 1923
16) Günther u. Stranski, Zeitschr. f. phys. Chem. **106**, 433, 1923.
17) Goldschmidt, Zeitschr. f. phys. Chem. **122**, 250, 1926.
18) Prandtl, Zeitschr. f. angew. Chem. **39**, 897, 1049, 1333, 1926.
19) Dauvillier, Compt. rend. **182**, 1083, 1926.
20) Coster u. Nishina, Chem. News **130**, 149, 1924.
21) Stenström, Diss. Lund, 21, 1919, siehe auch Siegbahn, Spektroskopie der Röntgenstrahlen. Springer 1924.
22) Stintzing, Zeitschr. f. techn. Phys. **3**, 369, 1922.
23) Gaede, Zeitschr. f. techn. Phys **4**, 337, 1923.
24) Pfeiffer, Liste 59 der Firma Pfeiffer, Wetzlar. S. 30.
25) Stintzing, Zeitschr. f. phys. Chem. **108**, 70, 1924.
26) Rother, Dtsch. optische Wochenschr. **7**, 578, 1921.
27) Stintzing, Verh. d. Dtsch. phys. Ges. **5**, 4, 1924.
28) Goldberg, Zeitschr. f. wiss. Photogr. **12**, 77, 1913.
29) Schaum u. Bellach, Physik. Zeitschr. **4**, 177, 1902.
30) Schaum, Kolloid.-Beihefte **23**, 84, 1926.
31) Dorgelo, Physik. Zeitschr. **26**, 756, 1925.
32) Bergengreen, Zeitschr. f. Phys. **3**, 247, 1920.
33) Loring, Nature **117**, 153, 1926.
34) Stintzing, Zeitschr. f. Phys. **40**, 92, 1926 (Anm. bei d. Korr.).
35) Stintzing, Pat.-Anm. St. 38406, VIII/21g. Auch für die Konstruktion der Röntgenröhre sind Schutzansprüche angemeldet. (Anm. b. d. Korr.)

Gießen, Physikalisch-Chemisches Institut.

Chr. Füchtbauer und Herm. Meier (Rostock), Über das Intensitätsverhältnis der Hauptseriendubletts von Alkalimetallen.

Als wir vor längerer Zeit die Intensität von Absorptionslinien an definierten Objekten untersuchten, fanden wir als wichtigstes Ergebnis, daß die Zahl der Resonatoren oder Dispersionselektronen für das erste Paar der Alkalihauptserien gleich der Zahl der Atome ist[1]), während bis dahin angenommen wurde, daß nur ein sehr kleiner Teil der Atome an den Leucht- und Absorptionsvorgängen teilnehme. Zu obigem Ergebnis führte uns die Aufnahme der Absorptionskurve von durch fremdes Gas verbreiteten Cäsiumlinien in Verbindung mit der Messung des Cäsiumdampfdruckes[2]) für die Versuchstemperatur. Ein weiteres Ergebnis dieser Arbeit war, daß das Intensitätsverhältnis der beiden Dublettlinien vom ersten Paar, für das wir am Natrium das Verhältnis 2 fanden[1]), zum zweiten und dritten Paar stark anwächst[2]). Während unser erstgenanntes Ergebnis, Zahl der Dispersionselektronen gleich Zahl der Atome, seither keinem Zweifel mehr begegnete, vielmehr später durch Dispersionsmessungen bestätigt wurde[3]), wurde der Befund über die Intensitätsverhältnisse angefochten, obwohl niemand die Absorptionsversuche wiederholte und obwohl sehr sorgfältige Dispersionsmessungen von Roschdestwensky[4]) gleichfalls die Zunahme des Linienverhältnisses mit steigender Gliednummer des Paares ergaben. Der Grund für diese Zweifel lag einmal darin, daß die heutige Theorie[5]) zu dem Verhältnis 2 : 1 für alle Paare der Alkalihauptserien gelangt. Dann aber führten Emissionsbeobachtungen anderer Forscher zu völlig abweichenden Resultaten: Die Utrechter Versuche[6]) und die im Breslauer Institut auf Veranlassung von Ladenburg unternommenen zahlreichen Flammenmessungen von Jakob[7]) ergaben für alle untersuchten Linien das konstante Intensitätsverhältnis 2 : 1. Besonders die letztgenannte Arbeit lieferte für viele Linien Verhältnisse, die nur um wenige Prozent von 2 verschieden waren. Indessen verlieren gerade diese Messungen, die das Verhältnis 2 am genauesten lieferten, das Bedrohliche für unsere Ergebnisse. Denn nach einer mir heute von Frl. Dr. Kohn gemachten freundlichen Mitteilung hat man im Breslauer Institut jetzt nach Anbringung der nötigen Korrektion ebenfalls viel größere Verhältniszahlen als 2 : 1 bekommen, indem die ungewollte Absorption als Fehlerquelle erkannt wurde.

Bei dem großen theoretischen Interesse haben wir, obwohl bereits unsere früheren Versuche für die höheren Cäsiumpaare das Verhältnis 2 : 1 meines Erachtens ausschlossen, doch zur völligen Klarstellung das dritte Paar der Cäsiumhauptserie $\lambda = 3877{,}6$ und 3888,6 nochmals möglichst genau untersucht. Gerade dieses Paar wurde deshalb gewählt, weil es einerseits für unsere Apparate günstig ist, andererseits das in der Serie zunehmende Intensitätsverhältnis für dieses Paar bereits einen von 2 sehr verschiedenen Wert

1) Chr. Füchtbauer u. W. Hofmann, Ann. d. Phys. **43**, 96, 1914.
2) A. Kröner, Ann. d. Phys. **40**, 438, 1913.

1) Chr. Füchtbauer u. C. Schell, Physik. Zeitschr. **14**, 1164, 1913.
2) Chr. Füchtbauer u. W. Hofmann, l. c.
3) Roschdestwensky, 1916 (Russisch); R. Ladenburg u. R. Minkowsky, Zeitschr. f. Phys. **6**, 153, 1921.
4) Roschdestwensky, Trans. Opt. Inst. Petrograd **2**, Nr. 13, 1921. Vgl. auch A. Filippov, Zeitschr. f. Phys. **36**, 477, 1926: Bevan, Proc. Roy. Soc. **85**, 58, 1911.
5) A. Sommerfeld, Atombau u. Spektrallinien, 4. Aufl., S. 649, Anm. 3.
6) H. B. Dorgelo, Diss. Utrecht 1924; F. W. Oudt, Messung der Intensitätsverhältnisse von Dubletten von Alkalimetallen in der Hauptserie. Zeitschr. f. Phys. **33**, 656, 1925.
7) H. Jakob, Die Naturwissenschaften **13**, 906, 1925.

ergibt. Obwohl die Emission viel bequemer ist, indem sie jedesmal nur den Vergleich von zwei Schwärzungen erfordert, wählten wir wieder die Absorption. Denn bei der Emissionsmessung solcher Linien, welche der unangeregte Dampf absorbiert, bildet die gleichzeitige Absorption eine sehr schwer vermeidbare Fehlerquelle. Durch die Absorption wird die stärkere Linie mehr geschwächt als die schwächere, und man findet daher bei der Emissionsmessung das Verhältnis meist zu klein. Gerade diese Erkenntnis hat mich bereits bei der ersten Arbeit zur Bevorzugung der Absorptionsmessung veranlaßt, obwohl man hier immer die ganze Absorptionskurve der Linie aufnehmen muß. Zu diesem Zweck muß man die Absorptionslinien durch fremdes Gas verbreitern und auch dann noch Apparate großer Dispersion verwenden.

Methode und Versuchsanordnung.

Das betreffende Alkalimetall befand sich dieses Mal in einer Röhre mit aufgeschmolzenen Verschlußplatten, wodurch jede Möglichkeit einer ungewollten Prismenwirkung der Dampfschicht ausgeschlossen werden sollte[1]). Der erforderliche Druck des fremden Gases wurde durch Quecksilbersäulen erzeugt und gemessen[2]). Zwischen dem im Ofen befindlichen Cäsiumrohr und dem Quecksilbermanometer befand sich ein mit destilliertem Kalium gefülltes Rohr, welches die Quecksilberdämpfe abfing. Der elektrische Ofen war zur Vermeidung magnetischer Felder bifilar gewickelt. Als kontinuierliche Lichtquelle diente eine Wolfram-Bogenlampe. Sie wurde in die Versuchsröhre und von da auf den Spalt des schon früher benutzten Glasspektrographen abgebildet. Dieser hatte Autokollimation. (Zwei 60°-Prismen und ein 30°-Prisma mit versilberter Rückseite.) Das Bild wurde durch eine Konkavlinse etwa $2^1/_2$fach vergrößert, so daß z. B. bei $\lambda = 3888$ die Dispersion 1 AE. = 0,78 mm war. Mit Hilfe eines rotierenden Sektors wurden stets sechs Intensitätsmarken gedruckt und zwar mit jeweils der untersuchten Linie nahe benachbarten Neon- oder Quecksilberlinien, die durch prismatische Zerlegung ausgesondert wurden. Als Aufnahmeplatte diente beim Natrium die Teleplatte von Perutz, beim Cäsium die Platte Sonia E. W. von Herzog.

Der Druck des fremden Gases wurde so gewählt, daß eine genügend breite Absorptionskurve entstand. Zur Messung der Stelle stärkster Absorption hätte schon eine geringere Breite ausgereicht. Jedoch hat man als Maß der Absorption bzw. als die Größe, welcher die Zahl der Dispersionselektronen proportional ist, den Flächeninhalt der Absorptionskurve zu nehmen oder auch das Produkt aus Absorptionskoeffizient der Stelle stärkster Absorption und Halbbreite. Da die vom Schwerpunkt der Linie relativ weit entfernten breiten, aber schwachen Teile der Absorptionskurve nicht sehr genau bestimmt werden können, die Bestimmung der Kurvenfläche daher schwierig ist, wird man die letztere Methode vorziehen; insbesondere wenn man aus der Absorption lediglich Intensitätsverhältnisse bestimmen will, wird man sich das Produkt von Maximalabsorption (in den früheren Formeln nach Voigt mit $(\varkappa)_m$ bezeichnet[1]) und Halbbreite verschaffen. Um die Halbbreiten nicht zu ungenau zu bekommen, durfte die Absorptionslinie nicht zu schmal sein. Deshalb wählten wir Gasdrucke von 220 bis 350 cm. Da mit gesättigtem Dampf gearbeitet wird und bei gegebener Dampfmenge die Absorption der Maximalstelle mit wachsender Verbreiterung abnimmt, hat man mit Wahl des Gasdruckes gleichzeitig über die Versuchstemperatur verfügt, denn eine bestimmte Absorption, etwa bis auf einen Rest von 25 Proz., ist die günstigste. Druck und Temperatur gehen natürlich in das Resultat nicht ein, weil wir nur die Intensitätsverhältnisse der beiden gleichzeitig absorbierten Linien messen wollen.

Die Aufnahmen wurden in Hamburg mit dem Kochschen Registrierphotometer ausgemessen[2]). Die Schwierigkeit der Absorptionsmethode[3]) liegt darin, daß eine einzige Zahl die Messung stark verschiedener Intensitäten erfordert. Der kontinuierliche Grund muß noch im günstigen Schwärzungsgebiet liegen, die Mitte der stärkeren Absorptionslinie muß sich genügend vom Plattenschleier unterscheiden. Es wurde daher nur bis auf einen Rest von etwa 25 Proz. absorbiert. Wenn nun im Maximum der schwächeren Linie die Absorption nur $^1/_5$ bis $^1/_6$ derjenigen der stärkeren Linie ist, so bedarf es natürlich großer Sorgfalt, um die schwächere und stärkere gleichzeitig genügend genau zu bekommen. Deshalb mußte die Empfindlichkeit des Photometers für jede Aufnahme entsprechend ihrer zufälligen Schwärzung so eingestellt werden, daß die Re-

1) Übrigens war auch bei unseren früheren geblasenen Endflächen keine Prismenwirkung des äußerst verdünnten Dampfes vorhanden.

2) Vgl. Chr. Füchtbauer u. W. Hofmann, loc. cit.

1) Bezeichnungen und Ableitungen s. bei Chr. Füchtbauer u. W. Hofmann, loc. cit.

2) Für die vorläufigen Photometrierungen sagen wir Herrn Dr. Kuhlmann und für die Erlaubnis, die endgültigen Aufnahmen selbst in Hamburg zu registrieren, Herrn Prof. Koch herzlichsten Dank.

3) Zur Prüfung einer eventuellen Ganzzahligkeit des Verhältnisses, besonders bei so stark verschiedenen Linien, dürfte die Methode nicht geeignet sein, worauf wir schon früher hinwiesen.

gistrierplatte voll ausgenutzt wurde (vgl. z. B. Fig. 2 als Beispiel einer zur Auswertung benutzten Registrierkurve).

Da man die günstige Absorption erst nach dem Photometrieren erkennen kann, muß man mehrere Aufnahmen bei nahe benachbarten Temperaturen machen und nach der Registrierung nur diejenigen verwenden, welche an der tiefsten Stelle bis auf ungefähr 25 Proz. absorbiert sind. Sie wurden ähnlich ausgewertet, wie in der Arbeit von Füchtbauer, Joos und Dinkelacker[1]) ausführlich beschrieben. Zur Prüfung der Zuverlässigkeit des ganzen Verfahrens dürfte sich die Halbbreite gut eignen: Während die Linie natürlich bei höherem Dampfdruck breiter aussieht, muß die Halbbreite[2]) bei konstantem Druck des fremden Gases vom Dampfdruck unabhängig sein. Dies war in der Tat der Fall: Die Halbbreite der Cäsiumlinie 3877 variierte nur um etwa 3 Proz., wenn man die Absorption durch Änderung der Dampfdichte um 28 Proz. ihres Betrages änderte. Erstere Variation liegt natürlich längst innerhalb der Fehlergrenzen.

Ergebnisse.

1. Zunächst wurde das erste Natriumpaar untersucht und zwar bei Verbreiterung durch verschiedene Gase. Die verbreiternde Wirkung auf die D-Linien sollte mit der Wirkung der nämlichen Gase[3]) auf die Quecksilberlinie 2537 verglichen werden. Das Verhältnis der Halbbreite bei Verbreiterung durch Wasserstoff zur Halbbreite bei Verbreiterung durch Argon ergab sich aus mehreren Versuchen für die D_2-Linie des Natriums zu 1,26, für die Quecksilberlinie zu 1,28. Also wirkten beide Gase in diesen zwei so verschiedenen Fällen gleich.

Ein besonders auffallendes Resultat unserer zitierten Arbeit über die Quecksilberlinie war, daß Wasserstoff allein eine symmetrische Verbreiterung der Absorptionskurve hervorbringt, alle andern Gase aber (gleichgültig ob einatomig oder zweiatomig usw.) eine unsymmetrische. Wir untersuchten daraufhin Natrium mit Wasserstoff und mit Argon, mit Stickstoff haben es schon Füchtbauer und Schell[4]) untersucht. In der Tat zeigt sich das nämliche Verhalten wie bei Quecksilber: Nur Wasserstoff (Fig. 1) zeigt eine symmetrische Verbreiterung, Stickstoff und Argon eine unsymmetrische, und zwar verhalten sich beide D-Linien ganz gleich. Wir haben also die merkwürdige Tatsache, daß die Linienform durch das verbreiternde Gas bestimmt wird.

2. Das Intensitätsverhältnis der beiden D-Linien gemessen durch das Verhältnis der Absorptionskoeffizienten an der Stelle stärkster Absorption wurde wieder gleich 2 gefunden, wie schon von Füchtbauer und Schell bei Verbreiterung durch Stickstoff und von Gouy an Flammen in Emission. (Eine Verschiedenheit der Halbbreite konnte für beide Linien nicht festgestellt werden, deshalb wird das Intensitätsverhältnis durch die Stellen stärkster Absorption bestimmt.) Die Übereinstimmung der bei Verbreiterung mit den verschiedenen Gasen erhaltenen Intensitätsverhältnisse sahen wir als eine Prüfung des eingeschlagenen Verfahrens an.

3. Das Hauptziel der Arbeit war die Untersuchung des 3. Paares der Cäsiumhauptserie

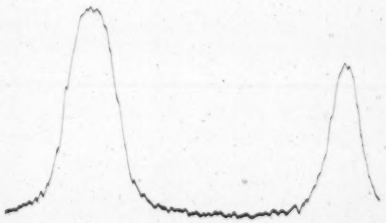


Fig. 1.

$\lambda = 3877{,}6$ ÅE. und 3888,6 ÅE. Auch hier ließ sich kein merklicher Unterschied der Halbbreiten beider Linien feststellen. Wir können also das Intensitätsverhältnis innerhalb der Fehlergrenzen gleichsetzen dem Verhältnis der $(n\varkappa)_m$, d. h. der Absorptionskoeffizienten beider Linien an der Stelle maximaler Absorption, und beschränken uns daher auf Angabe des letzteren Verhältnisses. Wir haben 19 Registrierkurven (14 Aufnahmen), welche die richtige Schwärzung und die etwa auf 25 Proz. gehende Absorption der stärkeren Linie aufweisen, zur Bildung des Mittelwerts herangezogen. So ergab sich das Intensitätsverhältnis 5,6. Die verwendeten 19 Zahlen lagen bis auf 2 zwischen den Werten 5,2 und 6,2. Unsre Absorptionsmethode zeigt also mit voller Sicherheit, daß das konstante Intensitätsverhältnis 2 : 1 völlig ausgeschlossen ist, daß vielmehr das Intensitätsverhältnis der Cäsiumdubletts mit zunehmender Gliednummer in der Hauptserie stark ansteigt. Ich bitte Sie, sich an den projizierten Registrierkurven davon zu überzeugen: die beiden Natriumlinien (Fig. 1) projiziere ich, um zu zei-

1) Füchtbauer, G. Joos u. Dinkelacker, Ann. d. Phys. 71, S. 204, 1923.

2) Definiert als Abstand der Stellen, an denen der Wert von $n\varkappa$ noch die Hälfte seines Maximalwertes $(n\varkappa)_m$ beträgt.

3) Chr. Füchtbauer, G. Joos u. Dinkelacker, loc. cit.

4) Chr. Füchtbauer u. C. Schell, Phys. Zeitschr. 14, S. 1164, 1913.

gen, wie solche Linien aussehen, die wirklich das Intensitätsverhältnis 2 : 1 aufweisen. Halten wir nun (Fig. 2) das Cäsiumpaar 387/388 daneben: die schwächere Linie erscheint nur als ein kleiner Zacken neben der stärkeren, so daß wohl niemand das Verhältnis demjenigen der *D*-Linien (2 : 1) ähnlich finden wird.

Zusammmenfassung.

1. Die Verbreiterung der *D*-Linien des Natriums durch verschiedene Gase (Wasserstoff, Argon, Stickstoff) stimmt mit der Verbreiterung der Quecksilberlinie 2537 durch die nämlichen Gase überein sowohl in der Kurvenform wie im Verhältnis der Halbbreiten.

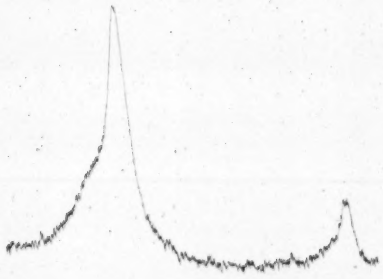


Fig 2.

2. An den durch fremde Gase verbreiterten Absorptionslinien der Cäsiumhauptserie wird gezeigt, daß das Intensitätsverhältnis der Dubletts hier nicht konstant 2 : 1 ist, sondern mit wachsender Gliednummer in der Serie ansteigt, so daß fürs 3. Paar das Verhältnis 5,6 : 1 gefunden wurde.

Der Helmholtzgesellschaft, dem Kaiser-Wilhelminstitut für Physik und dem Elektrophysikausschuß der Notgemeinschaft verdanken wir reichliche Unterstützung.

Diskussion.

Frl. H. Kohn: In der Diskussion machte Hedwig Kohn (Breslau) nähere Angaben über die Methode und Resultate der neuen, gemeinsam mit H. Jakob ausgeführten Intensitätsmessungen an höheren Alkalihauptseriendubletts (2. Glied der *Rb*- und *Cs*-Hauptserie), in der Flamme erzeugt, bei welchen sich, ebenso wie bei den Absorptionsmessungen des Vortragenden und den schon veröffentlichten Versuchen von Filippov, Abweichungen von den nach den holländischen Intensitätsregeln zu erwartenden Werten ergaben.

Bei diesen Versuchen handelte es sich vor allem um eine quantitative Prüfung der Frage, ob in der für die Linienemission verwendeten Flamme die Zentrenzahl in der Tat so gering ist, daß das Intensitätsverhältnis der Dublettkomponenten nicht durch die Eigenabsorption herabgedrückt wird. Zu diesem Zwecke wurde gleichzeitig mit der Linienhelligkeit die sog. „Linienabsorption" an beiden Dublettkomponenten gemessen. Im Fall verschwindend kleiner Linienabsorption ist das beobachtete Intensitätsverhältnis der Dublettkomponenten als das „wahre" Verhältnis bei unendlich kleiner Zentrenzahl anzusehen; ergeben sich jedoch Werte der Linienabsorption, die von Null verschieden sind, so erlauben die von Gouy experimentell, von Ladenburg-Reiche theoretisch ermittelten Beziehungen zwischen Linienabsorption und Zentrenzahl aus dem beobachteten Intensitätsverhältnis auf den „wahren" Wert dieses Verhältnisses zu schließen.

Anm: Ein ausführlicher Bericht hierüber, der aus Zeitmangel während der Düsseldorfer Tagung nicht vorgetragen werden konnte, ist in diesem Heft der Physik. Zeitschr. S. 819) abgedruckt.

Herr Füchtbauer: Nach dieser Mitteilung besteht also jetzt über die Hauptsache, nämlich darüber, daß das Intensitätsverhältnis nicht konstant 2 : 1 ist, sondern in der Hauptserie mit wachsender Gliednummer ansteigt, Übereinstimmung. Gegenüber der Emission, bei welcher nach der letzten Diskussionsbemerkung so erhebliche Korrektionen für die ungewollte Absorption nötig sind, hat doch wohl unsere Absorptionsmethode große Vorteile; wenigstens solange man durch Fremdgas verbreiterte Linien untersucht. (Auch bei der Flammenemission geschieht dies ja.) Die Theorie hegt jetzt die Hoffnung, daß vielleicht bei völliger Abwesenheit von Fremdgasen doch das Verhältnis 2 : 1 gefunden werden könnte. Unsere in dieser Richtung begonnenen Versuche haben mich bisher keinen derartigen Hinweis erkennen lassen, doch sind diese Versuche nicht soweit fortgeschritten, um über diesen Punkt ein endgültiges Urteil zu gestatten.

Peter Pringsheim (Berlin), Das Absorptionsspektrum des festen Benzols bei −180°. (Nach gemeinschaftlichen mit A. Kronenberger ausgeführten Versuchen.)

Vor kurzem hat auf meine Veranlassung Herr A. Reimann[1]) das Fluoreszenzspektrum des festen Benzols bei der Temperatur der flüssigen Luft untersucht und gefunden, daß dann die bei höheren Temperaturen vorhandenen relativ diffusen Banden sehr viel schärfer werden und in eine Anzahl von Teilbanden zerfallen, so daß das

1) Ann. d. Phys. **80**, 43, 1926.

Spektrum eine große Ähnlichkeit mit dem des Benzoldampfes gewinnt. Da eine vollständige Analyse wegen geringer Lichtstärke nur schwer durchzuführen wäre und anderseits das Absorptionsspektrum des Benzols seinem Fluoreszenz-

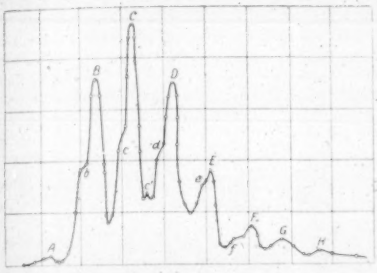


Fig. 1.

spektrum weitgehend analog ist, wurde die Untersuchung bei tiefer Temperatur am Absorptionsspektrum fortgesetzt.

Das Benzol befand sich in etwa 10 μ dicker Schicht zwischen zwei planparallelen Quarzplatten und wurde durch Eintauchen in flüssige Luft eingefroren. Die flüssige Luft besitzt ihrerseits in dem fraglichen Spektralgebiet (zwischen 2700 und 2300 Å) einige intensive Absorptionsbanden, daher mußte durch geeignete Versuchsanordnung dafür gesorgt werden, daß sich während der photographischen Aufnahme keine flüssige Luft im Strahlengang befand. Als kontinuierlicher Hintergrund diente das Licht einer Wasserstoffentladungsröhre mit Quarzfenster. Zum Vergleich wurden die Absorptionsspektra von dampfförmigem Benzol sowie von festem Benzol bei 0° aufgenommen. Die letzteren Spektrogramme zeigten keinen wesentlichen Unterschied gegenüber Aufnahmen mit flüssigem Benzol wie sie z. B. von Henri[1]) publiziert worden sind. Fig. 1 zeigt die Ausphotometrierung eines solchen Spektrums nach Henri: es besteht aus acht annähernd äquidistanten, ziemlich breiten Banden ($A - H$), die bis auf gewisse Asymmetrien im Intensitätsverlauf keine weitere Struktur erkennen lassen.

Fig. 2 gibt die Photometerkurve des von uns bei −180° erhaltenen Spektrums, Fig. 3 die des Dampfspektrums. Man sieht, wie ein großer Teil der auf dem letzteren vorhandenen Bandenauflösung auch in Fig. 2 wiederkehrt: zwischen die sehr schmal gewordenen Hauptbanden, die in Abständen von etwa 920 cm^{-1} aufeinander folgen, ist eine große Anzahl schwächerer Einzelbanden eingeschaltet, die stellenweise auch äquidistante Folgen mit einer Frequenzendifferenz von 80 cm^{-1} zu bilden scheinen. Die vollständige Auflösung der Einzelbanden in Linien (Feinstruktur der Banden), die von Henri am

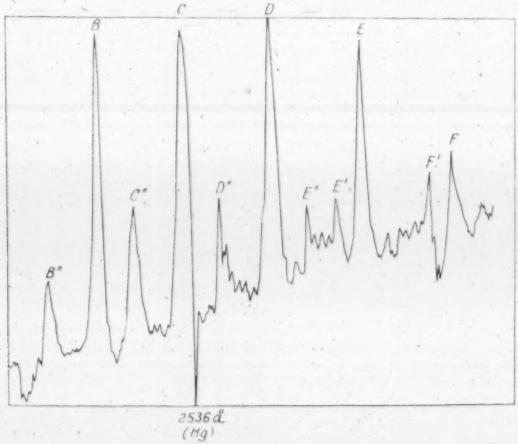


Fig. 2.

Dampfspektrum nachgewiesen werden konnte und auch auf unseren Dampfspektrogrammen angedeutet ist, fehlt dagegen auf den am festen Benzol gewonnenen Aufnahmen.

Sieht man von dieser Feinstruktur ab, so lassen sich die Spektra sowohl des Dampfes als

1) Journ. de Phys. et de Rad. 3, 181, 1922.

auch des festen Benzols bei — 180° durch Gleichungen der Form

$$\nu = \nu_0 + an - bp$$

darstellen, wo n und p Laufzahlen (0, 1, 2 . . .) sind und $\nu_0 \sim 37\,000$ dem vom Elektronensprung herrührenden Energiebetrag entspricht, während a (~ 920) und b (~ 80)[1]) den Kernschwingungen

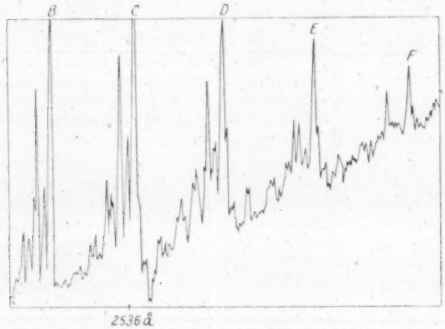


Fig. 3.

im Inneren des Moleküls zuzuschreiben sein müssen. Nach Henri ist das Niveauschema, das zum Auftreten dieser beiden Kernschwingungsquanten Veranlassung gibt, in Fig 4a skizziert: das Kernschwingungsquant besitzt im unerregten Zustand des Moleküls die Größe b, im erregten Zustand den viel größeren Wert a; eine Bandengruppe entsteht, indem bei festgehaltenem n (Endniveau) die das Anfangsniveau des Absorptionsprozesses charakterisierende Zahl p die Werte 0, 1, 2 . . . durchläuft; da im Normalzustand des unerregten Moleküls für die Kernschwingungsenergie die Quantenzahl $p = 0$ die größte Wahrscheinlichkeit besitzt, sind in jeder Gruppe ($n = 0$, $n = 1$, $n = 2$ . . .) die durch $p = 0$ bestimmten Einzelbanden im Absorptionsspektrum am intensivsten. Diese Auffassung hat den Nachteil, daß einerseits so große Unterschiede zwischen dem Kernschwingungsquant im unerregten und im erregten Zustande kaum anzunehmen sein dürften, und daß andererseits negative n-Werte keinen Sinn haben, daß also die langwelligste Bande des ganzen Systems durch $n = 0$ gegeben ist und daher für die nach längeren Wellen zu sich an das Absorptionsspektrum anschließenden Fluoreszenzbanden kein Platz bleibt. Beide Schwierigkeiten verschwinden, wenn man das Niveauschema der Fig. 4b an Stelle von 4a betrachtet. Hier unterscheiden sich die beiden Energiequanten im unteren und im oberen Zustand nur um den kleinen Betrag $b = a' - a$; p ist die Quantenzahl des unerregten Zustandes, dagegen $n = m - p$ die Zunahme bzw. Abnahme der Kernschwingungszahl beim Übergang vom unerregten in den erregten

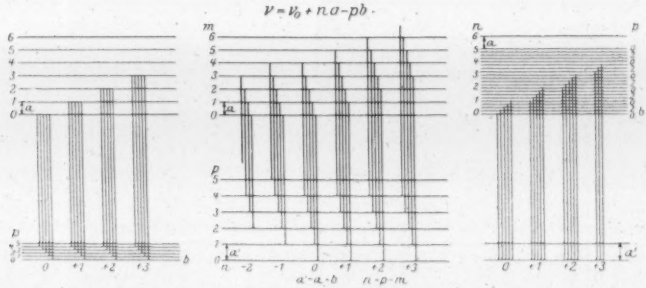


Fig. 4a. Fig. 4b. Fig. 4c.

[1]) Henri nimmt $b \sim 160$ an; weiteres hierüber in unserer ausführlichen Veröffentlichung in der Zeitschr. f. Phys.

Zustand. Die Figur zeigt weiter, wie auch jetzt wieder durch Konstanthalten von n eine Bandengruppe entsteht und wie in jeder Gruppe die Einzelbande $p = 0$ die größte Intensität im Absorptionsspektrum besitzen muß. In diesem Schema haben aber auch negative Werte von n eine Bedeutung, allerdings nur dann, wenn p (im Anfangszustand) > 0 ist, denn nur dann kann $m = p < 0$ werden. Das bedeutet aber, daß die Banden $n = -1$, $n = -2 \ldots$, die von der Bande $n = 0$ aus nach Rot zu liegen, nur geringe, mit wachsendem Wert von n verschwindende Intensität im Absorptionsspektrum besitzen; und daß ferner, während die Frequenzdifferenz zwischen aufeinanderfolgenden Gruppen mit positivem n durch den Wert des Kernschwingungsquants a (im erregten Zustand des Moleküls) bedingt ist, die Abstände zwischen den Fluoreszenzbanden mit negativem n durch a', d. h. das Schwingungsquant im unerregten Zustand, gegeben sind. Tatsächlich springt die Frequenzendifferenz beim Übergang vom Absorptions- zum Fluoreszenzspektrum des Benzols, das sich an jenes noch größeren Wellenlängen zu anschließt, von 920 auf 1000 cm^{-1}, also um 80 Einheiten, was der Theorie gemäß gerade dem Abstande zwischen den Einzelbanden innerhalb jeder Bandengruppe entspricht. Bedenklich erscheint bei dieser Deutung des Absorptionsspektrums, das ja in seinen Hauptzügen auch noch bei -180^0 erhalten bleibt, die Annahme, daß p in manchen Banden bis auf 8 steigt, d. h., daß bei so tiefen Temperaturen noch eine größere Zahl von Molekülen vorhanden sein soll, die in unerregtem Zustande eine Kernschwingungsenergie von acht Quanten aufweisen.

Dieser letzteren Schwierigkeit kann man entgehen, wenn man statt dessen zwei verschiedene Arten von Kernschwingungen im Benzolmolekül annimmt — die eine mit dem Quant 920, die andere mit 80 cm^{-1} —, so daß, wie dies in Fig. 4c veranschaulicht wird, die Absorptionsprozesse durchweg von einem Niveau mit der Kernschwingungszahl 0 ihren Ausgang nehmen, während der Endzustand nun durch 2 Perioden unterteilt erscheint. Durch Einführung dieser an sich durchaus plausiblen Hypothese geht jedoch die quantitative Übereinstimmung wieder verloren, welche das Bild der Fig. 4b gewährleistet, insbesondere ist dann kein Grund mehr dafür einzusehen, warum — wie es in Wahrheit der Fall ist — die Übergänge nach den durch $p = 0$ gekennzeichneten Niveaus bei weitem die größte Wahrscheinlichkeit besitzen sollen.

Diskussion.

Herr Mecke: Ich kann dem Herrn Vortragenden nur beipflichten, daß die von ihm vorgeschlagene Einordnung der Benzolbanden die wahrscheinlich richtige ist. Unter den Bandenspektren, deren Einordnung in ein Kantenschema mit Sicherheit feststeht — in Betracht kommen etwa 40 Spektra — ist kaum ein Fall bekannt, wo die Kernschwingungsfrequenzen des Anfang- und Endtermes sich um mehr als das doppelte unterscheiden. Ferner findet man in der Literatur, besonders in der älteren, nur zu häufig das Bestreben, die Banden einer Gruppe (gegeben durch konstante Quantendifferenz $n - n'$) zu Serien zusammenzufassen. Ich erinnere nur an die alte Einordnung des Cyanspektrums. Sobald man aber die richtige Anordnung der Kanten an den vom Vortragenden angegebenen und übrigens in ähnlichen Fällen schon stets angewendeten Kriterien erkannt hat, ist es dann ein leichtes, die Banden in das richtige Schema umzuschreiben.

Felix Ehrenhaft (Wien), Das mikromagnetische Feld. (Mit Tafel VII – X.)

1. Einleitung

Ich will heute über die Bewegung sehr kleiner Magnete in einem Magnetfeld berichten. Die Magnete sollen aber immerhin noch so groß sein, daß man sie einzeln mit den äußersten mikroskopischen Mitteln gerade noch wahrnehmen und deren Bewegung im gaserfüllten oder gasverdünnten Raume messend verfolgen kann[1]).

Um auf die Kräfte zu schließen, welche die Bewegungen eines solchen Magneten hervorrufen, müssen wir die Beweglichkeit desselben, d. i. jene Geschwindigkeit, die er unter dem Einflusse der Kraft 1 erreicht, kennen. Manche Schlüsse hinsichtlich der magnetischen Eigenschaften solch kleiner Magnete werden wir aber auch ziehen können, ohne über seine Beweglichkeit etwas zu wissen.

Wir wollen diese Untersuchung nicht führen, um etwa eine Naturkonstante, welche die Mehrzahl der Physiker als universell und unteilbar hält, die mit diesen Untersuchungen im Zusammenhange ist, zu bekämpfen oder Erörterungen darüber zu führen, sondern der Zweck der Auseinandersetzung ist es, über das Resultat reiner Experimente zu berichten und diesen jene Deutung zu geben, die uns zwangläufig erscheint.

2. Die Abbildung submikroskopischer Probekörper.

Die Einwände gegen die bisherigen aus der Bewegung solch kleiner Probekörper erschlos-

1) Sur l'observation et la mesure des plus petits aimants isolés. Note de F. Ehrenhaft. C. R. 182, 1138, 1926.

senen Resultate lassen sich alle dahin zusammenfassen, daß die Versuche anders zu deuten wären, weil die Beweglichkeit der Probekörper nicht richtig bestimmt worden wäre. Die Begründung ging aber je nach den verschiedenen Etappen und den daran teilnehmenden Autoren in den letzten 18 Jahren auseinander. Die Autoren widersprachen einander auch vielfach. In Zweifel gezogen wurde die Kugelgestalt, Oberflächenbeschaffenheit, Dichte und innere Struktur der Probekörper; nach einem Autor sollten die Probekörper mit großen Gasschichten behaftet sein[1]).

Da seither eine namhafte Literatur bewies, daß an den Oberflächen höchstens monomolekulare Gasschichten, welche also auf die Beweglichkeit kleiner Kugeln keinen Einfluß ausüben können, haften, wollen wir heute nochmals bloß über Kugelform, Dichte und chemische Beschaffenheit der Probekörper sprechen. Übrigens wird auch die Oberflächenbeschaffenheit damit gleichzeitig erörtert werden.

Wenn man einen einzelnen mikroskopischen oder submikroskopischen Probekörper im Dunkelfeldbilde der physikalischen Beobachtung unterzogen hat, und man sich über seine Größe und Gestalt noch weiter orientieren will, wird man bestrebt sein, diesen Probekörper aus dem Gase herauszufangen, indem man ihn auf einen kleinen Objektträger aus Quarz niederschlägt, um ihn sodann mit einem Mikroskope äußerster Auflösung zu betrachten oder gar mit ultraviolettem Lichte zu mikrophotographieren. Tatsächlich gelang es mir und meinem Mitarbeiter E. Wasser, solch kleine Probekörper auf eine feine Zunge, welche zwischen die Platten eines Ehrenhaftschen Kondensators eingeschoben wird, niederzuschlagen und sodann zu mikroskopieren[2]). Ich zeige Ihnen hier in Fig. 1—4 (siehe Tafeln) wohl nicht das einzelne herausgefangene Probekörperchen sondern niedergeschlagene Selenkugeln und Quecksilberkugeln, die mit ultraviolettem Lichte mikrophotographiert wurden. Beachten Sie insbesondere, daß die ganz kleinen Objekte nur in einer ganz bestimmten Einstellebene zum Vorscheine kommen. Diesen kugelförmigen Objekten seien typisch nicht kugelförmige Probekörper von Schwefelantimon oder mechanisch zerteiltem Quarz (Morion) gegenübergestellt[1]). Da das Auflösungsvermögen eines Mikroskopes in demselben Verhältnis gesteigert wird, in dem die Wellenlänge abnimmt, so lassen sich, wenn man die höchste Apertur 1,25 und ultraviolettes Licht von der Wellenlänge 275 $\mu\mu$ (v. Rohr-Köhler) in Anwendung bringt, noch zwei Punkte von der Distanz $1{,}1 \cdot 10^{-5}$ cm getrennt wahrnehmen. Das Auflösungsvermögen wird nämlich wegen der kleinen Wellenlänge des ultravioletten Lichtes so groß, als ein — mit den vorliegenden Mitteln nicht herstellbares — Objektiv mit der Apertur 2,5 bei Tageslicht es zeigen würde (relatives Auflösungsvermögen).

Es folgt aus den runden mikroskopischen Bildern des Selens und Quecksilbers, deren reduzierter Durchmesser nach allen Richtungen $1{,}1 \cdot 10^{-5}$ cm übersteigt, daß die Objekte isodiametrisch sind; erst wenn eine Dimension des Probekörpers unter dieser Größe liegt, wird auch sie in dieser Größe abgebildet; die Oberfläche des Probekörpers kann aber noch immer Rauheiten aufweisen, die aus den Mikrophotographien nicht erschlossen werden können. Wir werden aber noch feinere Methoden aufweisen, um diese, falls sie vorhanden sind, zu erkennen.

Wir wollen uns im folgenden aber nur mit festen Probekörpern oder Flüssigkeitströpfchen, deren Durchmesser über $2{,}10^{-5}$ cm liegt, also mit größeren Probekörpern als bisher befassen.

3. Die experimentelle Ermittlung der Beweglichkeit der Probekörper.

Wir gehen nun daran, die Beweglichkeit einer kleinen Kugel im Gase und damit die Größe derselben durch ein Verfahren zu bestimmen, das an größeren Ölkügelchen (herab bis zum Radius $3{,}5 \cdot 10^{-5}$ cm) mit Erfolg in meinem Institute ausgebaut wurde. Die Methode kennen Sie schon; denn Mattauch[2]) hat sie am Naturforschertag in Innsbruck auseinandergesetzt. Wir werden im folgenden das Verfahren gleichzeitig für vier verschiedene Substanzen durchführen. Wenn man zu kleineren Probekörpern als Öltröpfchen übergehen will, muß man dichtere Substanzen verwenden, weil diese im Dunkelfelde besser sichtbar sind und rascher fallen. Die Auswahl von Tröpfchen hoher Dichte ist aber nicht groß, *Hg* schließen wir wegen der

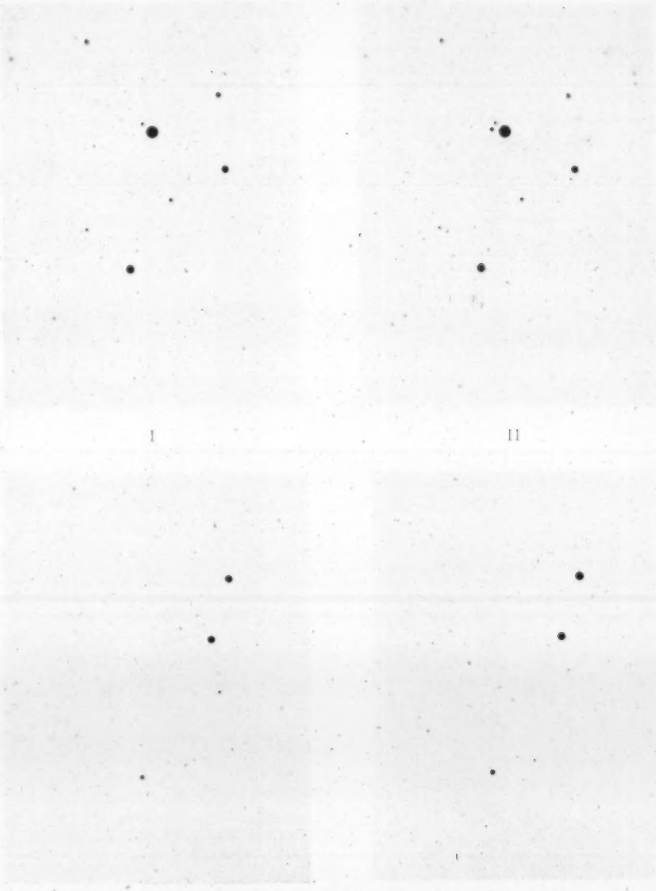
1) Auch Herr Regener hat seine Arbeitshypothese dahin modifiziert, daß er keine eigentlichen Gasschichten von mehreren Molekellagen annimmt, sondern irgendeine Modifikation der obersten Schicht von Quecksilbertröpfchen; wir werden im folgenden hören, daß der Weg zur Untersuchung der Unklarheit an Quecksilbertröpfchen im Vorliegenden bereits angebahnt ist, daß wir aber bis nach erfolgter Untersuchung *Hg*-Tröpfchen von der Diskussion ausschließen.

2) Vgl. Determination of the Size and Weight of single submicroscopic Spheres etc. F. Ehrenhaft and Emanuel Wasser, Phil. Mag. Vol. II, Juli 1926, p. 45.

1) Fig. 1 ist von Prof. Köhler in Jena hergestellt. Fig. 2—4 hat E. Sax in meinem Institute angefertigt. In den Fig. 2 und 4 ist dieselbe Stelle des Objektes fünfmal mit stets steigender Apertur mikrophotographiert (Apertur 0,95 und 1,4 mit weißem Lichte, Aperturen 0,35, 0,85 und 1,25 mit ultravioletem Lichte). In Fig. 1 sind jeweils dieselben Stellen des Präparates zweimal aufgenommen.

2) Diese Zeitschr. **25**, 620, 1924.

Selenkugeln.



Monochromatobjektiv 1,25 Apertur (rektifizierte Apertur 2,5).
Cd-Linie 275 $\mu\mu$. 1500 fache Vergrößerung.

I und II, ferner III und IV stellen dasselbe Objekt in verschiedenen Einstellungen dar.

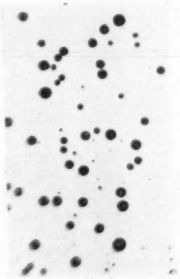
Aufgenommen von A. Köhler (Jena).

Fig. 1.

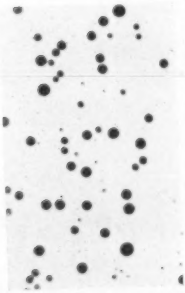
Quecksilber.

Ultraviolettaufnahmen.

$\lambda = 275\ \mu\mu$ *Cd.*



Apertur 1,25
(rektifizierte Apertur 2,5)



Apertur 0,85
(rektifizierte Apertur 1,7)

Apertur 0,35
(rektifizierte Apertur 0,7)

Weißlichtaufnahmen.

Apertur 1,4

Apertur 0,95

Vergleichsmaßstab wie bei Fig. 4.

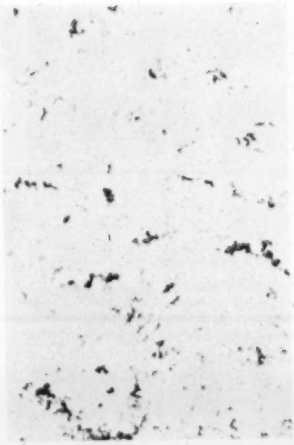
(Phot. E. Six.)

Fig. 2.

Verlag von S. Hirzel in Leipzig.

OBERLIN
COLLEGE
LIBRARY

Schwefelantimon durch Erhitzen zerteilt.



Vergleichsmaßstab
1 pars = $1 \cdot 10^{-3}$ cm

(Phot. E. Sax.)

Fig. 3.

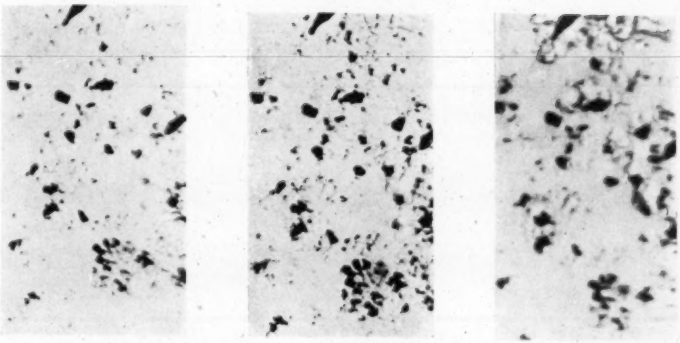
Verlag von S. Hirzel in Leipzig.

OBERLIN
COLLEGE
LIBRARY

Mechanisch zerteilter Quarz (Morion)

Ultraviolettaufnahmen

$\lambda = 275{,}1\,\mu\mu$ Cd

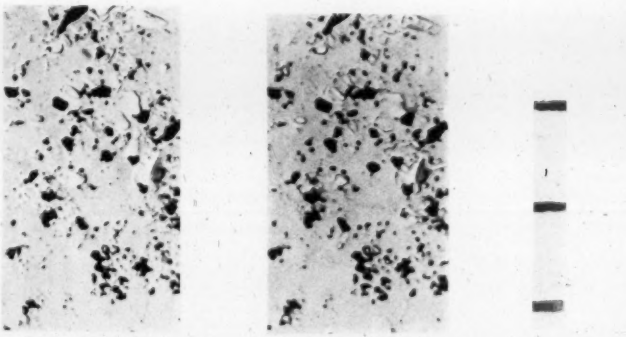


Apertur 1,25 (rektifizierte Apertur 2,5)

Apertur 0,85 (rektifizierte Apertur 1,7)

Apertur 0,35 (rektifizierte Apertur 0,7)

Weißlichtaufnahmen



Apertur 1,4

Apertur 0,95

Vergleichsmaßstab 1 pars = $1 \cdot 10^{-3}$ cm

(Phot. E. Say.)

Fig. 4.

OBERLIN
COLLEGE
LIBRARY

eingangs erwähnten Unstimmigkeiten in der einheitlichen Beziehung für die Beweglichkeit zunächst aus. Es seien die Untersuchungen an zwei der schwersten Flüssigkeiten, an der Thouletschen Lösung (Dichte 3,01) und an einer völlig konzentrierten wässerigen Lösung von $BaHgJ_4$ (Dichte 3,5) ausgeführt. Schließlich seien zur Diskussion Messungen an Selenkugeln herangezogen, die Konstantinowsky und der Vortragende[1]) bereits im Jahre 1920 ausgeführt hatten und Messungen an Selen, die Mattauch anläßlich seiner Versuche über die Photophorese durchgeführt hat.

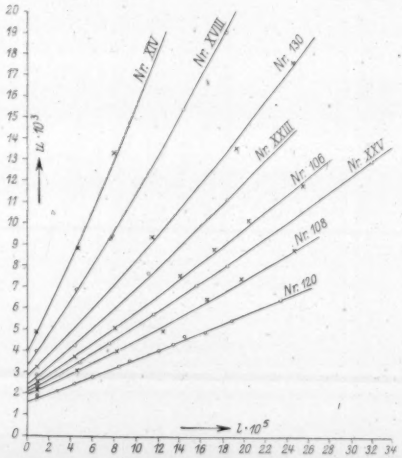


Fig. 5a. Öltröpfchen (Mattauch).

Für diese vier Substanzen (Öl, Tröpfchen von Thoulet, $BaHgJ_4$ und Selen) wird für jeden einzelnen Probekörper die Fallgeschwindigkeit v_f oder die Summe der Fall- und Steiggeschwindigkeiten $u = \frac{v_f + v_e}{\mathfrak{E}}$ als Funktion der mittleren freien Weglänge l (umgekehrt proportional dem Gasdrucke) gemessen und graphisch aufgetragen. Dabei sei bemerkt, daß man, um den einzelnen Probekörper das Gas wegpumpen und sodann auch wieder einlassen kann. Aus dem Umstande, daß der Probekörper bei demselben Gasdrucke wieder seine ursprüngliche Fallgeschwindigkeit erreicht, muß man schließen, daß er sein Gewicht nicht geändert hat[2]). Die Dia-

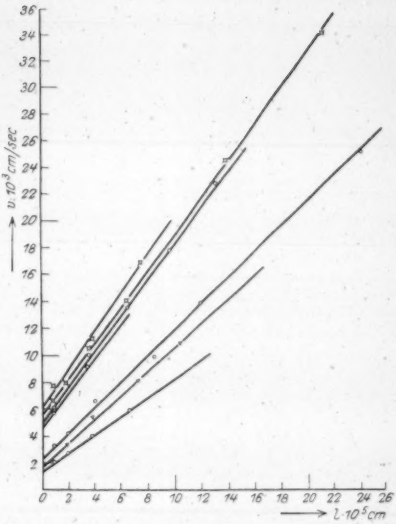


Fig. 5b. Tröpfchen von Thoulet-Lösung (Ehrenhaft-Wasser).

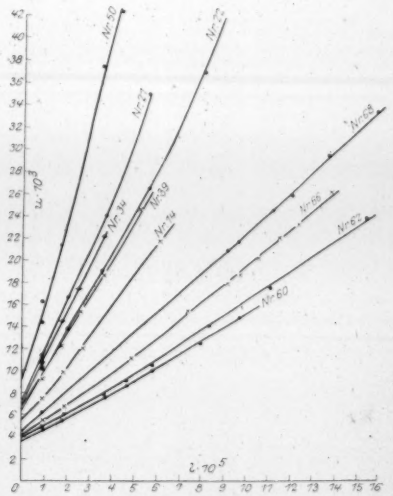


Fig. 5c. Tröpfchen von $BaHgI_4$ (Reiß).

Schwebespannungen $\mathfrak{E}^*$, die dem Gewichte direkt proportional sind $\mathfrak{E}^* = \frac{mg}{e} = \frac{v_f}{v_f + v_e}\mathfrak{E}$.

1) F. Ehrenhaft und D. Konstantinowsky, Ann. d. Phys. (IV), **63**, 755, 1920.

2) Daß der Probekörper auch bei Unterdrucken sein Gewicht nicht ändert, zeigen die empirisch bestimmten

gramme (Fig. 5 a, b, c, d, e) zeigen einige Beispiele dieser rein empirisch gefundenen Abhängigkeit der Fallgeschwindigkeit oder der Größe u für jede der genannten Substanzen[1]; für jede ergibt sich

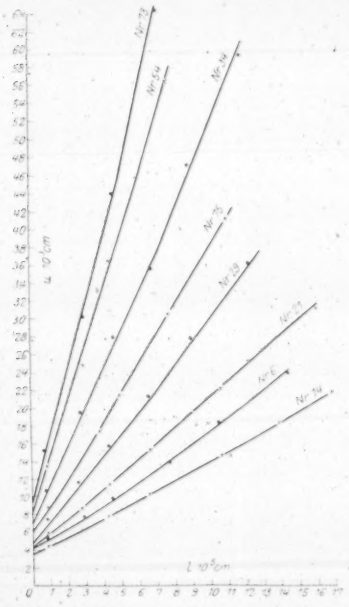


Fig. 5d. Selenkugeln (Trebitsch-Mattauch).

eine Kurvenschar. Aus der Gestalt dieser Kurvenschar kann man schon eine gewisse Einheitlichkeit vermuten, die Kurven scheinen sich einparametrig den Radien (a) der Probekörper zuzuordnen.

Schon daraus können wir vermuten, daß wir auf dem richtigen Wege sind, für jede Substanz eine einheitliche Beziehung für diese Beweglichkeit zu finden.

Um nun die Größe der Probekörper zu ermitteln, setzen wir die gleichförmige Endgeschwindigkeit des Probekörpers im reibenden Medium v der auf den Probekörper wirkenden Kraft $\mathfrak{P}$ proportional $v = B\,\mathfrak{P}$, wobei die Beweglichkeit B selbst eine Funktion der mittleren freien Weglänge l, des Radius a und des Koeffizienten μ der inneren Reibung des Gases ist.

Am einfachsten ist es, die Beweglichkeit an die bekannte Beziehung für die Beweglichkeit in Flüssigkeiten ($l = 0$) anzuschließen. Wir setzen

$$B = \frac{1}{6\pi\mu a}\, f\left(\frac{l}{a}\right)^{1)},$$

somit folgt

$$v_f = \frac{1}{6\pi\mu a}\, f\left(\frac{l}{a}\right) mg = \frac{2}{9}\,\frac{a^2\sigma g}{\mu}\, f\left(\frac{l}{a}\right),$$

wenn man die Bewegung eines Probekörpers von der Dichte σ und Masse m im Schwerefelde betrachtet.

Die Kurvenscharen zeigen, daß die Beziehungen zwischen der mittleren Weglänge und Fallgeschwindigkeit in erster Näherung durch lineare, in zweiter Näherung durch parabolische

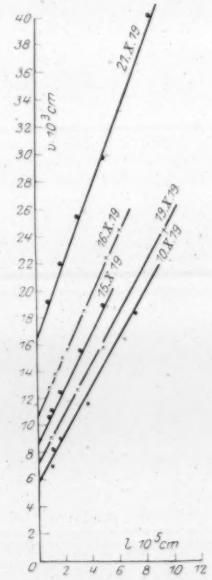


Fig. 5e. Selenkugeln (Ehrenhaft-Konstantinowsky).

oder exponentionelle Funktionen gut beschrieben werden können. Setzen wir demnach

$$v = v_0 + \beta l$$

in erster oder

$$v = v_0 + \beta l + \gamma l^2$$

in zweiter Näherung, so kann man die Kon-

1) In den ($v - l$) Diagrammen entsprechen die höher liegenden Kurven größeren Radien; in den ($u - l$) Diagrammen liegt die Sache umgekehrt, soweit die Ladungen zweier benachbarter Teilchen nicht stark voneinander verschieden sind. Im anderen Falle gilt für die ($u - l$) Kurven keine derartige Gesetzmäßigkeit.

1) Für $l = 0$ sei $f\left(\frac{l}{a}\right) = 1$.

stanten v_0, β und γ aus den Kurvenscharen berechnen.

Setzen wir

$$f\left(\frac{l}{a}\right) = 1 + A\frac{l}{a} + A_1\left(\frac{l}{a}\right)^2,$$

so ergibt sich

$$v_0 = \frac{2}{9}\frac{\sigma g}{\mu}a^2,\ \beta = \frac{2}{9}\frac{\sigma g}{\mu}Aa,\ \gamma = \frac{2}{9}\frac{\sigma g}{\mu}A_1.$$

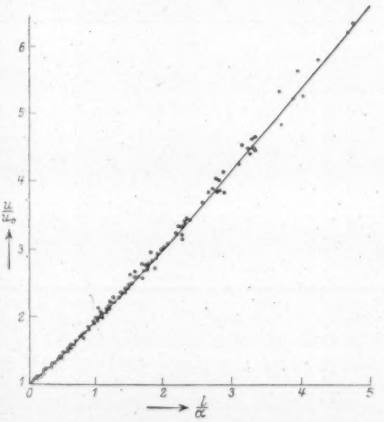


Fig. 6a. Öltröpfchen (Mattauch).

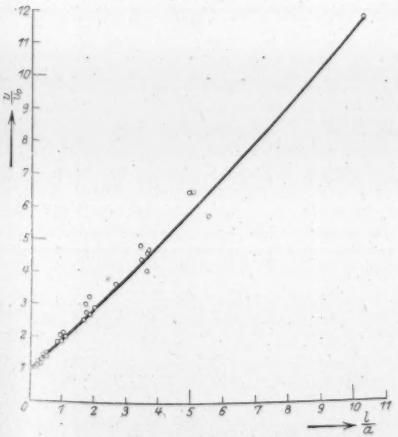


Fig. 6b. Tröpfchen von Thoulet-Lösung.

Hieraus kann man den Radius a und die Konstanten A bzw. A_1 für jeden Probekörper berechnen, wenn man für jede der Substanzen die Dichte des molaren Materiales (Öl = 0,93, Thoulets Lösung = 3,01, $BaHgJ_4$ = 3,5, Selen = 4,2) voraussetzt. Bilden wir für jeden der Punkte die

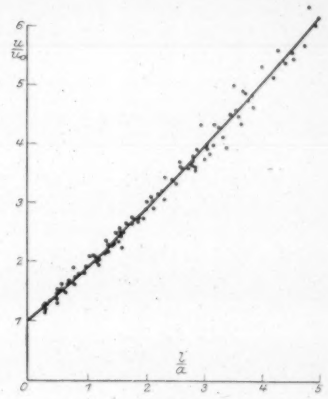


Fig. 6c. *Ba Hg I_4*-Tröpfchen (Reiß).

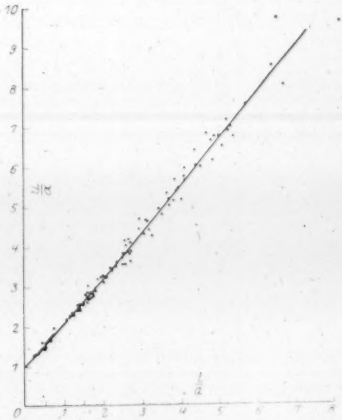


Fig. 6d. Selenkugeln (Trebitsch-Mattauch).

Quotienten $\frac{v}{v_0}$ oder $\frac{u}{u_0}$ und tragen diese als Funktion von $\frac{l}{a}$ ab, so gelangt man zu den Diagrammen der Fig. 6 (a, b, c, d, e); in diesen ist der Radius der Probekörper eliminiert; die Beziehung für die Beweglichkeit ist graphisch festgelegt. Aus einer Statistik von 467 Punkten mit wenigstens 10000 Einzelmessungen ergibt

Tabelle I.

Substanz		Dichte σ	Konstanten des Widerstandsgesetzes A	D	C	$A+D$	n	Radien $a \cdot 10^5$ cm	Kleinste direkt gemessene Ladung $e \cdot 10^{10}$	Beobachter
I. Tröpfchen von	Öl	0,93	0,898 ± 0,042	0,312	2,37	1,210	146	3,59—11,52	4,67	J. Mattauch
II. Tröpfchen einer konzentr.	(Thoulet) $K_1Hg_2J_4$	3,01	0,943 ± 0,061	0,169	1,54	1,112	30	1,96— 4,21	3,75	F. Ehrenhaft-E. Wasser
III. wässerigen Lösung	$BaHg_2J_4$	3,50	0,879 ± 0,051	0,229	2,61	1,108	110	1,13— 3,25	3,26	M. Reiß
IV. feste Kugeln von	Selen I	4,26	1,034 ± 0,091	0,172	2,77	1,206	155	1,30— 3,72	2,80	Mattauch, ger. Trebitsch
V.	Selen II	4,26	0,956 ± 0,019				26	3,19— 5,55	2,56	Ehrenhaft, Konstantinowsky, ger. Trebitsch

sich durch die Ausgleichsrechnung dieselbe Beziehung für die Beweglichkeit solch kleiner Kugel im Gase:

$$B = \frac{1}{6\pi\mu a}\left|1 + \frac{l}{a}\left(A + D\,e^{-C\frac{a}{l}}\right)\right|,$$

welche M. Knudsen und S. Weber durch Beobachtung der Dämpfung von Schwingungen großer Kugeln (Radius etwa 0,5 cm) fanden.

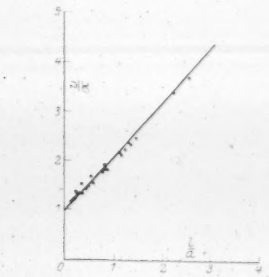


Fig. 6e. Selenkugeln (Ehrenhaft-Konstantinowsky).

Hierin ist μ der Koeffizient der inneren Reibung des die Kugel umgebenden Gases, a der Radius der Kugel, $A\,D\,C$ sind konstante Größen, deren erste für die Neigung der Beweglichkeitskurve in Abhängigkeit vom Drucke maßgebend ist. C und D sind die Konstanten einer Korrektur, welche die Krümmung der Kurve festhält; das Produkt A in die mittlere freie Weglänge l bedeutet bekanntlich die Gleitung der Kugeln im Gase. Die untere Grenze von A ist 0,7. Die obere Grenze ist 1,57. $A + D$ soll für sehr kleine Kugeln, für die also $l/a \gg 1$ ist, eine Konstante um den Wert 1,16 sein.

Aus der tabellarischen Übersicht folgt, daß es sich bei jeder der Substanzen um ein einheitliches Material (siehe wahrscheinlicher Fehler der A), also um Kugeln von untereinander gleicher Dichte handelt. Unter der Voraussetzung, daß die verschiedenen Substanzen verschiedene Dichte haben und zwar, daß jede Substanz die Dichte des molaren Materiales besitzt, ergeben sich für jede der genannten Substanzen einheitliche Widerstandsgesetze, die in den maßgebenden Konstanten untereinander nahezu gleich sind[1]). Die A liegen in den ganz engen Grenzen 0,88—1,03; aber auch die C, die im Hauptresultate nur unwesentliche Korrekturen ergeben und der leichten Krümmung der Beweglichkeit in Abhängigkeit vom Gasdruck gerecht werden und D, stimmen untereinander ausreichend überein. Bildet man die Summe $A + D$, so folgt als Gesamtresultat aus allen über 10000 Messungen 1,15. Es folgt also aus der ganz auffallenden Gleichheit der so ermittelten Beweglichkeit, daß die Voraussetzung, unter der diese Gesetzmäßigkeit abgeleitet wurde (Dichte des kompakten Materiales) gerechtfertigt ist. Die Radien der Probekörper gehen bis etwa $1{,}10^{-5}$ cm, also bis zum vierten Teile der Wellenlänge des sichtbaren Lichtes.

Die ganze empirisch hergeleitete Relation ist zwar für den hier vorliegenden Fall, in dem die Radien vergleichbar sind mit der mittleren freien Weglänge, aus der Gastheorie noch nicht hergeleitet. Doch schließt die experimentell ermittelte Beziehung an die aus der Hydrodynamik bzw. Gastheorie für größere Kugeln ($l/a \ll 1$)

1) Neuere Versuche zeigen, daß die hier aus den Mattauchschen Versuchen errechnete Konstante A für Selen um einige Prozente zu hoch liegt. Sie dürfte mit der Konstanten der andern Substanzen übereinstimmen. Bericht folgt nach.

bekannte Beziehung ebenso an, wie an jene die für sehr kleine Kugeln gilt; $\left(\frac{l}{a} \gg 1\right)$[1]).

Damit ist aber das Problem, die Größe submikroskopischer Kugeln aus der Fallgeschwindigkeit zu bestimmen, für Kugeln bis zur Dichte 5 erledigt. An Quecksilber, Metallen und Edelmetallen (an Körpern höherer Dichte) sind die Versuche im Institute noch im Gange.

Ich möchte jetzt die Frage aufwerfen, ob es zwei ganz gleichgroße Selenkugeln, Öltröpfchen usw. gibt, die ganz gleich beschaffen sind; das ist praktisch sehr unwahrscheinlich. Kleine Differenzen in der Beschaffenheit sind immer vorhanden. Wir wollen nun zunächst bloß streifend behandeln, wie sich dieser Umstand in den Messungen kundgibt. Hierfür ist das Produkt

$$A^2\sigma = \frac{\beta^2}{v_0}\frac{9\mu}{2g}$$

maßgebend.

Direkt gemessen werden Geschwindigkeiten der Probekörper und Gasdrucke. Aus diesen folgt Neigung β und Achsenabschnitt v_0 der Kurven jedes Probekörpers. Schwankungen der Beschaffenheit der Probekörper geben sich in der Schwankung der $A^2\sigma$ kund. Übersteigen nun die Schwankungen der $A^2\sigma$ jene Schwankungen, welche durch die Meßfehler bedingt sind, so ist die Anomalie im Probekörper begründet.

Wir haben somit jetzt nicht nur ein sehr empfindliches Verfahren gewonnen, um die Beweglichkeit der Probekörper zu bestimmen, sondern auch ein Kriterium dafür, wann es gestattet ist, aus der Fallgeschwindigkeit die Größe der Probekörper zu errechnen. Denn fällt z. B. ein Probekörper weit ab von der durch das Evakuierungsverfahren festgelegten Gesetzmäßigkeit, dann ist das ein Fingerzeig dafür, daß an dem Probekörper eine starke Anomalie besteht. Z. B. könnte eine Anomalie darin bestehen, daß sich bei einer Substanz, die sich sonst ganz regelmäßig verhält, hie und da zwei Kügelchen aneinanderhaften. Bei den bekannten Niederschlägen, die für die Mikrophotographie hergestellt wurden, findet man sehr vereinzelte Doppelteilchen. Abgesehen davon, daß auch schon das optische Bild im Dunkelfelde bei genügender Apertur sie verrät, fallen sie beim Evakuierungsverfahren aus der allgemeinen Gesetzmäßigkeit heraus. Solche Teilchen genügen aber den Voraussetzungen nicht und müßten außer acht gelassen werden.

Die Messungen ergeben vielfach Ladungen, die stark von der Elektronenladung abweichen. Wir haben aber jetzt, wie eingangs schon erwähnt, im Übergangsintervall (an größern Probekörpern) gemessen und daher auch im Mittel höhere Ladungen erhalten. Sogar das Mittel dieser Ladungen unterschreitet das Elektron wesentlich. Die Einzelladungen gehen bis zum halben Elektron, wobei bemerkt sei, daß gerade diese Probekörper Konstanten A aufweisen, welche mit dem gemeinsamen Mittel völlig übereinstimmen. Die Messungen der Ladungen kleinerer Probekörper werden bald nachfolgen.

Mit dem richtig bestimmten Gewichte des Probekörpers können wir nun andere Kräfte vergleichen, so die bei der Photophorese[1]) solch kleiner Probekörper auftretenden Strahlungsdruck- oder Radiometerkräfte; ferner könnte man sich ein Urteil über die Brownsche Molekularbewegung in Gasen[2]) verschaffen und die aus dieser folgenden Beweglichkeit B nach der Einsteinschen Theorie zum Vergleiche heranziehen; ferner könnten wir die Größen der Probekörper, welche aus der Farbe[3]) des von den Probekörpern zerstreuten Lichtes gefolgert werden können, mit der Größenbestimmung aus der Beweglichkeit vergleichen. Schließlich könnten wir auf die Ladung der einzelnen Probekörper schließen. Dabei müßten wir aber beachten, daß den nun so bestimmten Ladungen ein viel größeres Gewicht zukommt als bisher; denn nunmehr ist das Widerstandsgesetz empirisch festgelegt; allerdings hat der individuelle Probekörper unter Umständen eine individuelle Konstante A_i, die von dem Werte der ausgeglichenen Konstante A etwas abweichen kann. Somit wird also die Ladung jener Probekörper als die wahrscheinlichste gelten müssen, deren individuelle Konstanten A_i den ausgeglichenen Konstanten am nächsten liegen[4]).

Wir wollen aber hier nicht diese Probleme wieder aufrollen, sondern uns einem neuen Probleme zuwenden, das ich in der letzten Zeit mit meinem Mitarbeiter E. Wasser behandelt habe. Wir wollen die Fortbewegung solch kleiner Probekörper im magnetischen Felde beobachten.

1) P. Lahgevin, Ann. chim. phys. **5**. 266, 1905; E. Cunningham, Proc. Roy. Soc. (A) **83**. 357, 1910; F. Zerner, Physik. Zeitschr. **20**. 546, 1919; P. Lenard, Ann. d. Phys. **61**. 672, 1920; J. v. Weyßenhoff, Ann. d. Phys. **62**. 1, 1920; P. S. Epstein, Phys. Rev. **23**. 710, 1924; Th. Sexl, Physik. Zeitschr. **26**. 305, 1925; Ann. d. Phys. **81**. 855, 1926.

1) F. Ehrenhaft, Diese Zeitschr. 15. 608, 1914; Ann. d. Phys., 4. Folge. **56**, 1918 usw.

2) F. Ehrenhaft, Sitz.-Ber. d. Wiener Akad. **116**, (IIa), 1175, 1907; Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. 15. 1187, 1913 usw.; S. Landmann, Zeitschr. f. Phys. **27**. 237, 1924; S. Kwartin, Zeitschr. f. Phys. **38**. 608, 1926; B. Bäcker, Zeitschr. f. Phys. **38**. 600, 1926.

3) F. Ehrenhaft, Diese Zeitschr. 15, 952, 1914; Ann. d. Phys. IV, **56**, 49, 1918.

4) Ausführliche Fehlerschätzung folgt nach.

4. Der submikroskopische einzelne Probekörper als Magnet.

Irgendein Materiestücklein, das im homogenen magnetischen Felde ruht, gerät aber im inhomogenen magnetischen Feld in eine progressive Bewegung. Denn die Energie eines sehr kleinen Körpers vom Volumen V, der Suszeptibilität k im Felde $\mathfrak{H}$ beträgt $^1/_2 kV\mathfrak{H}^2$. Somit wirkt auf einen kleinen paramagnetischen oder diamagnetischen Körper vom Volumen V im inhomogenen Felde in die Richtung x eine ponderomotorische Kraft $kV\mathfrak{H}\frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial x}$; im homogenen Magnetfeld verschwindet diese Kraft, im inhomogenen Felde wird ein paramagnetischer Körper $k>0$ nach Stellen größerer, ein diamagnetischer $k<0$ nach Stellen kleinerer Feldstärke getrieben. Nun wollen wir ein kleines inhomogenes Magnetfeld konstruieren. Sie sehen hier im Bilde einen Mikromagneten. Zu diesem Zwecke werden die kreisförmigen Platten meines Kondensators als Pole eines starken Elektromagneten ausgebaut; die obere Platte mit einem Durchmesser von 9 mm besteht ganz aus Martineisen. Nur ein ganz dünnwandiger Hohlzylinder aus Ebonit isoliert einen kleinen Eisenzylinder ab, um mittels desselben elektrisch geladene Probekörper in die Mitte ziehen zu können. Die untere Platte endigt in einem eisernen 2 mm dicken Stift, der an seinem Ende konisch verjüngt ist und eine kreisförmige Basisfläche von 1 mm Durchmesser trägt. Der Stift selbst ist von einem Messingmantel gleichen Durchmessers wie die obere Platte umgeben. Zwischen der Spitze des Stiftes und der oberen Platte des Kondensators, die 1,8 mm voneinander entfernt sind, kann ein starkes inhomogenes Magnetfeld, dessen Symmetrieachse in der Achse des Kondensators parallel zur Richtung der Schwere gelegen ist, erzeugt werden, wenn man den elektrischen Strom (etwa 18 Ampère) durch die Spulen fließen läßt, welche über die zwei 12 mm dicken, 190 mm langen Eisenkerne gewickelt sind. Die Eisenkerne sind durch ein Eisenjoch geschlossen, das von den Kernen durch Glimmerplättchen elektrisch isoliert ist.

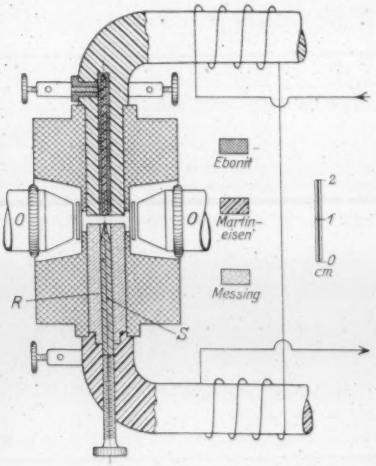


Fig. 7.

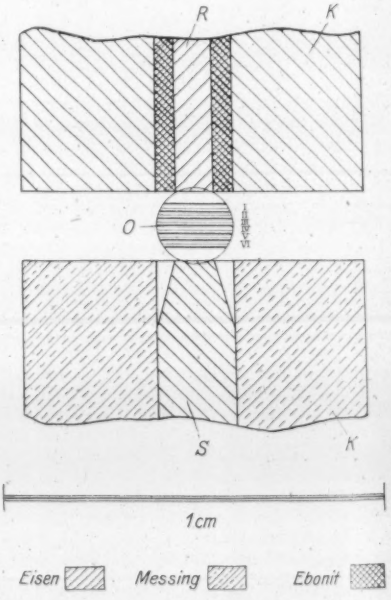


Fig. 8.

Der Raum zwischen den beiden Polen kann auch als Ehrenhaftscher elektrischer Kondensator benützt werden. Er wird von der Seite durchleuchtet. Von vorn wird mit einem Mikroskop beobachtet. Das Gesichtsfeld des Mikroskopes ist aus dem Bild Fig. 8 ersichtlich. Hier sehen Sie wieder den großen oberen Pol und den kleinen unteren Pol; die Enden der Pole erscheinen gerade noch im Gesichtsfelde des Mikroskopes, das einen Durchmesser von 2 mm hat. Durch ein Okularraster wird der mittlere Raum

zwischen den Polen in 12 gleich große Intervalle von $9 \cdot 10^{-3}$ cm geteilt, über welche die Probekörper messend verfolgt werden. Über die Doppelintervalle I bis VI hinaus können sie aber bis an die Platten verfolgt werden.

Machen wir nun mit para- oder diamagnetischen Probekörpern einige Vorversuche. Wir sehen sofort, daß Probekörper der im molaren Zustande paramagnetischen Substanzen beim Einschalten des magnetischen Feldes ihre gleichförmige Fallgeschwindigkeit vergrößern; dies trat z. B. bei *Ni*-, *Pt*-, *Fe*-Teilchen sowie bei zerstäubten Tröpfchen einer wässerigen Lösung von Eisenchlorid ein. Dagegen nimmt die Fallgeschwindigkeit von *Se*-, *Te*-, *Au*-, *Ag*- und *Bi*-Probekörpern beim Einschalten des magnetischen Feldes wesentlich ab; denn diese werden entsprechend ihrem diamagnetischen Verhalten von den dichteren zu den dünneren Kraftlinien getrieben. In einem dem spitzen Pole naheliegenden Intervalle gelingt es sogar, diamagnetische Probekörper des *Bi* gegen das Schwerefeld zu heben.

Wir sehen also, daß die fundamentalen magnetischen Eigenschaften auch noch in der submikroskopischen Größenordnung bestehen. Den beschriebenen Bewegungsvorgang können wir nun mathematisch fassen; die Geschwindigkeit v eines Probekörpers im reibenden Medium wird unter dem Einfluß der konstanten Kraft $\mathfrak{P}$ bekanntlich derselben proportional; wenn die Kraft $\mathfrak{P}$ eine Funktion des Ortes ist, wie im vorliegenden Magnetfeld, so ändert sich die Geschwindigkeit des Probekörpers proportional der Änderung der Kraft. Erstrecken wir die Messung der Geschwindigkeit nur über so kleine Bereiche, daß in diesen die Kraft $\mathfrak{P}$ als konstant angesehen werden kann, so ist sie in diesem dem Mittelwerte der Geschwindigkeit v proportional.

Wird die Richtung der magnetischen Kraft in die Richtung der Schwere orientiert und erlangt der Probekörper unter Einwirkung der Schwerkraft und der magnetischen Kraft im reibenden Medium eine Geschwindigkeit v_m, so gilt

$$mg \pm k\overline{\mathfrak{H}}\frac{\overline{\partial \mathfrak{H}}}{\partial x} = \frac{\overline{v}_m}{B}.$$

Dabei bedeuten $\overline{v}_m$ und $\overline{\mathfrak{H}}$ bzw. $\overline{\frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial x}}$ die Geschwindigkeit und die Kraft bzw. deren Gradienten in einem praktisch sehr kleinen Bereich, in welchem die v_m noch als gleichförmig angesehen werden können. Das positive oder negative Vorzeichen gilt für para- bzw. diamagnetische Körper; denn in der zentralen x-Achse wirkt das magnetische Feld an paramagnetischen Körpern im Sinne der Schwere, an diamagnetischen dieser entgegen. Die vorerwähnte Gleichung tritt als dritte unabhängige Gleichung neben die beiden wohl bekannten Beziehungen

$$mg = \frac{v_f}{B},$$

$$e\mathfrak{E} - mg = \frac{v_e}{B}$$

für die Bewegung solcher Probekörper im Schwerefelde allein und im elektrischen Felde nach der Ehrenhaftschen Methode, die zum erstenmal auf diesem Kongresse in Königsberg im Jahre 1910 detailliert auseinandergesetzt wurde und die erst später Millikan für Öltröpfchen angewandt hat.

Die Bewegung dieser Probekörper im magnetischen Felde können wir nun für die Lösung verschiedener physikalischer Probleme benützen, und zwar erstens, um die Eigenschaften dieser Probekörper selbst zu ergründen, zweitens um mit Hilfe dieser Probekörper inhomogene magnetische Felder auszumessen. Solche Probekörper sind dazu besonders geeignet, denn sie sind unendlich klein und so die idealsten Sonden des Feldes. Wenden wir uns nun dem ersten Problem zu. Aus den vorerwähnten Gleichungen folgt unmittelbar durch Division derselben die Beziehung

$$1 + \frac{k}{\sigma g}\overline{\mathfrak{H}}\frac{\overline{\partial \mathfrak{H}}}{\partial x} = \frac{\overline{v}_m}{v_f},$$

also

$$\frac{k}{\sigma} = \left(\frac{\overline{v}_m}{v_f} - 1\right)\left(\overline{\mathfrak{H}}\frac{\overline{\partial \mathfrak{H}}}{\partial x}\right)^{-1} g.$$

Wenn wir also im Kondensator an derselben Stelle die Steig- und Fallgeschwindigkeit eines Tröpfchens Eisenchlorid, sodann an derselben Stelle in demselben Magnetfeld die Steig- und Fallgeschwindigkeit von Selenprobekörpern und ebenso von Silberteilchen messen, erhalten wir lediglich durch Geschwindigkeitsmessungen dieser Teilchen im magnetischen Felde und im Felde der Erdschwere die Quotienten $\frac{k}{\sigma}$, die sogenannten Massensuszeptibilitäten. Deren Absolutwert erhalten wir, wenn wir das magnetische Feld und dessen Gradienten an der Stelle, an welcher wir gemessen haben, kennen. Wenn wir diese nicht kennen, benötigen wir die Kenntnis der Massensuszeptibilität einer Eichsubstanz, z. B. hier die einer 3,01 proz. $FeCl_3$ Lösung ($k = 1{,}14 \cdot 10^{-6}$), um alle übrigen Massensuszeptibilitäten auf diese zu beziehen. Über die Verläßlichkeit solcher Messungen gibt die nachfolgende Tabelle Aufschluß, in der in den bei den ersten Kolonnen die Verhältnisse der gemessenen Geschwindigkeiten von Silber und Selenteilchen, in der zweiten Kolonne diese für

Tabelle II.

	Probekörper	(v_m/v_f) Ag	(v_m/v_f) $Fe\,Cl_3$	$k_g(\sigma)\cdot 10^6$	σ, Ag
Silber	Vom 15. VII. 1926	0,723	2,519	— 0,20	10,10
	„ 16. VII. 1926 a)	0,907	1,966	— 0,22	9,48
	„ 16. VII. 1926 b)	0,910	1,966	— 0,21	9,80
	„ 17. VII. 1926	0,697	2,519	— 0,22	9,51
	„ 20. VII. 1926 a)	0,615	3,392	— 0,18	11,78
	„ 20. VII. 1926 b)	0,566	3,392	— 0,20	10,45
			Mittel	— 0,20	10,24

	Probekörper	(v_m/v_f) Se	(v_m/v_f) $Fe\,Cl_3$	$(k_g/\sigma)\cdot 10^6$	σ, Se
Selen	Vom 31. V. 1926	0,807	2,752	— 0,12	4,10
	„ 5. VI. 1926	0,913	1,669	— 0,14	3,47
	„ 18. VI. 1926	0,835	2,752	— 0,10	4,79
	„ 24. VI. 1926	0,579	4,980	— 0,12	4,14
			Mittel	— 0,12	4,12

die vorerwähnte Eisenchloridlösung angegeben sind. Daraus folgen in der dritten Kolonne die Massensuszeptibilitäten für submikroskopische Probekörper des Silbers und des Selens.

Man sieht, daß diese für die einzelnen Probekörper von Ag und Se sehr gut untereinander sowie mit den bezüglichen Massensuszeptibilitäten des molaren Materials übereinstimmen. Das beweist, daß es sich also bei unseren Probekörpern tatsächlich um reines Ag bzw. Se handelt. Um den Vergleich zu erleichtern, wurden in der letzten Kolonne aus der Massensuszeptibilität unter Voraussetzung der normalen Volumsuszeptibilität die Dichten berechnet. Man sieht nun auch an den so erhaltenen Dichten, daß diese nur wenig um die Dichte des molaren Materials schwanken. Die Voraussetzung der normalen Volumsuszeptibilität ist an sich natürlich gleichbedeutend mit der Annahme normaler Dichte; daß sie berechtigt ist folgt erst daraus, daß die Dichte der Selenpartikeln und Tröpfchen von wässeriger Lösung von $FeCl_3$, wie sich aus dem Widerstandsgesetz ergibt, tatsächlich mit der Normaldichte des Se bzw. der Lösung gut übereinstimmt. Bezüglich Ag sind die diesbezüglichen Versuche noch im Gange.

Wir haben also damit ein Verfahren gewonnen, um in zweifelhaften Fällen eine wichtige Entscheidung über das Material der Probekörper zu fällen. Bei Selen gibt es keinen Zweifel, hier stimmt das Widerstandsgesetz, die Dichte, die Massensuszeptibilität und daher auch die Volumsuszeptibilität; ebenso bei zerstäubten Tröpfchen von Eisenchlorid. Vom Silber können wir behaupten, daß für die einzelnen Teilchen die Massensuszeptibilität die richtige ist. Die Ermittlung des Widerstandsgesetzes für die Fallbewegung kleiner Silberkugeln ist im Institute zur Zeit in Bearbeitung. Nun wissen Sie ja, daß bei der Bestimmung des Widerstandsgesetzes submikroskopischer Hg-Teilchen, die durch Verdampfen hergestellt wurden, verschiedene A gefunden wurden. Nun haben wir in der Hand aus der Massensuszeptibilität die Entscheidung zu fällen, ob es sich bei diesen ganz kleinen Partikeln tatsächlich um chemisch unveränderte Partikel der zerteilten Substanz handelt; denn die Massensuszeptibilität ist eine sogenannte Atomkonstante. Ergeben sich also die Massensuszeptibilitäten richtig, dann müßte man die Ursache der Anomalie noch aufsuchen. Sicher ist aber: bis zu den Kapazitäten von 10^{-5} cm an Selenkugeln und ebenso an den Tröpfchen der dichten Substanzen ist alles regulär. Das Widerstandsgesetz ist empirisch bestimmt, die Körperchen sind Kugeln, wie man auch aus der Ultraviolett-Photographie sieht, die magnetische Volums- und die Massensuszeptibilität stimmt mit der des molaren Materiales überein.

5. Das mikromagnetische Feld.

Nun wollen wir eine zweite Aufgabe lösen. Aus der vorerörterten Beziehung

$$\mathfrak{H}\,\frac{\partial\,\mathfrak{H}}{\partial\,x} = \left(\frac{v_m}{v_f} - 1\right)\frac{\sigma g}{k}$$

ergibt sich, wenn wir etwa ein Eisenchloridtröpfchen bekannter Konzentration über die äquidistanten Striche des Okularrasters laufen lassen, und seine Geschwindigkeit messen, die Größe $\mathfrak{H}\,\frac{\partial\,\mathfrak{H}}{\partial\,x}$ als Funktion von x. Durch Integration dieser Gleichung ergibt sich unmittelbar das Quadrat der magnetischen Feldstärke in jedem Orte der zentralen Achse, wenn wir die magnetische Feldstärke an einer bestimmten Stelle kennen. Aus dem Kraftlinienfluß, gerechnet aus der Zahl

der Amperewindungen unter Berücksichtigung des magnetischen Widerstandes des Kreises ergibt sich, daß an der oberen Platte die magnetische Feldstärke etwa 2000 Gauß betrug. Von da an steigt die magnetische Feldstärke an, um in

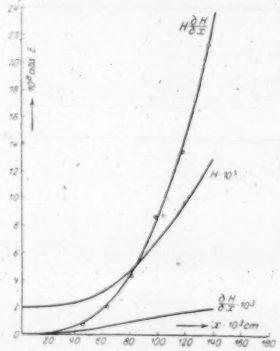


Fig. 9.

der Mitte des Gesichtsfeldes etwa 15000 Gauß, am oberen Teile der Raster 20000 Gauß zu betragen. An der Spitze wird dieser Wert noch erheblich überschritten. Kennt man nun $\mathfrak{H}$ als Funktion des Ortes, dann folgt, da auch $\mathfrak{H}\frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial x}$ als Funktion des Ortes bekannt ist, unmittelbar

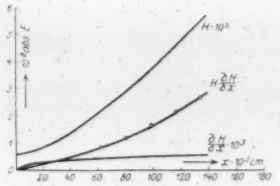


Fig. 10.

auch die Größe der Inhomogenität $\frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial x}$. Es gelingt also mit einem kleinen submikroskopischen Probekörper das Feld genau auszumessen. Fig. 9 gibt die Übersicht über das Magnetfeld.

Dieser Mikromagnet, dessen Feld durch geeignete Form der Pole und deren Abstand mannigfaltig variiert werden kann, wird noch bei verschiedenen andern physikalischen Untersuchungen gut verwendbar sein.

Auf einen Punkt möchte ich noch hinweisen. Wenn man den Elektromagneten abschaltet, ist selbstverständlich ein schwaches remanentes Feld vorhanden. Man könnte nun im ersten Augenblicke meinen, daß die Zeiten der freien Fallgeschwindigkeiten der Probekörper dadurch gestört werden. Nun beweist aber das Ausmessen des Feldes, daß die $\mathfrak{H}\frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial x}$ bei voll eingeschaltetem Elektromagneten im unteren Intervalle I sehr klein sind und die freie Fallgeschwindigkeit kaum merklich beeinflussen. Um so weniger wird dies beim viel schwächeren Felde des remanenten Magnetismus der Fall sein; in der Tat zeigen die Messungen der freien Fallgeschwindigkeit, die für diesen Zweck in einem der Platte noch näher liegenden Intervall als I vorgenommen wurden, daß die Fallgeschwindigkeiten in diesen Intervallen gleich waren. Die Wirkung des remanenten Magnetismus war also nicht mehr bemerkbar. Aus der Fig. 10 ergibt sich auch, daß in der Nähe der Platte die Inhomogenität des Feldes $\frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial x}$ ihre Wirksamkeit verliert.

H. Ebert (Charlottenburg), Über Feuchtigkeitsmessungen.

Bisher ist zu Feuchtigkeitsmessungen mit dem Assmannschen Aspirationspsychrometer die Sprungsche Formel $\varphi = \frac{p_f}{p_t} - 0{,}00066\, B \frac{t - t_f}{p_t}$ oder bei einem Barometerstand von 755 ± 15 mm

$$\varphi = \frac{p_f}{p_t} - 0{,}5 \frac{t - t_f}{p_t}$$

benutzt. Dabei bedeutet p_f und p_t den Dampfdruck bei den Temperaturen t_f und t, φ die relative Feuchtigkeit und $t - t_f$ die psychrometrische Differenz.

Die allgemeine Theorie, aus der sich unter vereinfachenden Annahmen die Sprungsche Formel ableiten läßt und zu der August bereits die Grundlage schaffte, ist unter anderen von Gramberg weiter durchgeführt. Betrachtet man die Verhältnisse am feuchten Thermometer, so muß der Wärmeinhalt (i_{f_1}) der vom feuchten Thermometer angereichert fortgehenden Luft gleich der Summe der Wärmeinhalte i_{φ} des angesaugten Dampf-Luft-Gemisches zuzüglich des Wärmeinhaltes $i_w \cdot w$ der verdunsteten Wärmemenge w vor dem Verdunsten sein, also $i_{f_1} = i_{\varphi} + i_w \cdot w$ oder $i_{\varphi} = i_{f_1} - i_w \cdot w$.

Die einzelnen Glieder dieser Formel lassen sich aus den spezifischen Wärmen und spezifischen Gewichten der Luft, des Wassers und des Wasserdampfes berechnen.

φ läßt sich explizite als Funktion der psychometrischen Differenz nur in dem Falle angeben, daß das spezifische Gewicht der Luft in den

Temperaturen t und t_f gleichgesetzt wird, eine Annahme, die für kleine und sehr große Feuchtigkeitsgrade und für Temperaturen bis 40° gerechtfertigt ist. In diesem Falle erhält man die Sprungsche Formel.

Läßt man diese Annahme fallen, so muß man unter Zuhilfenahme der graphischen Darstellung die Gleichungen lösen und erhält Feuchtigkeitstabellen[1]) für beliebige Temperaturen und Drucke.

Sprung leitete seine Formel aus Beobachtungen über den Temperaturbereich von 7,5 bis 21,3°, für einen Feuchtigkeitsbereich von 33 bis 70 Proz. und für Drucke ab, die nicht wesentlich von 755 mm Hg abwichen. Die Tabellen für meteorologische und andere Beobachtungen sind nach dieser Formel bis etwa 40° extrapoliert.

Die nach der allgemeinen Theorie aufgestellten Tabellen — gültig für einen Totaldruck von 760 mm — sind zurzeit bei 60° geprüft worden. Dazu ist ein Aspirationspsychrometer in ein großes Messinggefäß gesetzt, das zur freien Durchsicht und zum Ablesen der Thermometer mit Seitenfenstern versehen wurde. Im oberen Teil dieses Gefäßes sind zwei Stopsel eingeschliffen, von denen der eine als Hahn ausgebildet ist. Mit ihrer Hilfe kann sowohl das Uhrwerk des Ventilators aufgezogen, als auch das eine Thermometer befeuchtet werden. Eine Zufuhr- und Auslaßöffnung, die beide in einem Schliff endigen, gestatten ein Durchsaugen von Dampf-Luft-Gemischen.

An der Auslaßöffnung ist mittels des Schliffes eine Vorrichtung aus Glas eingesetzt, die einmal — zum Einstellen konstanter Verhältnisse — zu einer Wasserstrahlpumpe führt, das andere Mal zu einem Absorptionstürmchen (nach Obermiller), mit dem die herrschende Feuchtigkeit während des Hauptversuches fundamental bestimmt wird.

Dieser Teil der Glasapparatur — mit Ausnahme des Türmchens — und das Messinggefäß hängen in einem Thermostaten, der mit Palmin gefüllt ist.

Zur Herstellung verschiedener Feuchtigkeitsgrade ist vor dem Messinggefäß ebenfalls eine Glasapparatur angebracht, die als Zerstäuber hergerichtet ist. Bei Messungen in höherer Temperatur und geringen Feuchtigkeiten wurde Luft aus dem Zimmer durch das Messinggefäß gesaugt. Bei mittleren Feuchtigkeiten dagegen mußte vorher das aus dem Zimmer angesaugte Dampf-Luft-Gemisch künstlich feuchter gemacht werden. Dazu wurde durch eine Düse des Zerstäubers Wasser zerspritzt, indem zur wirksameren Aufteilung durch eine zweite Düse gegen den Wasserstrahl mittels eines Gebläses Luft geblasen wurde. Bei hohen Feuchtigkeiten endlich ist statt des Wassers Wasserdampf aus einem Kessel eingeleitet. Dadurch erhitzte sich der Zerstäuber, so daß das angesaugte Gemisch in ihm bereits vorgewärmt und mit höherem Wassergehalt in das Messinggefäß gelangte.

Auf diese Weise sind bei 60° Feuchtigkeiten von 20 bis 90 Proz. einmal mit dem Aspirationspsychrometer, zum andern mit dem Absorptionstürmchen gemessen, indem mit letzterem die Wasserdampfmenge und mit einem Gasometer die durch das Türmchen gegangene Luftmenge bestimmt wurde.

Es ergab sich, daß bei hohen Feuchtigkeiten die nach der allgemeinen Theorie aufgestellten Tabellen richtig sind, die geringeren Feuchtigkeiten aber mit dem Psychrometer zu hoch gemessen werden. Das bedeutet, daß sich die theoretische Psychrometerdifferenz nicht voll ausbildet.

Der Unterschied zwischen den nach der Tabelle und nach der Absorptionsmethode bestimmten Feuchtigkeiten beträgt bei 60° des trockenen Thermometers und 20 Proz. Feuchtigkeit etwa 5 bis 6 Proz. bei einer Genauigkeit von 1 Proz.

Weitere Beobachtungen bei höheren Temperaturen sind beabsichtigt.

1) H. Ebert, Zeitschr. f. Phys. 35, 689, 1926.

ZUSAMMENFASSENDE BERICHTE.

Besorgt von R. Seeliger.

Über die Intensitätsverteilung von Absorptionslinien unter Berücksichtigung der Messungen mit dem Interferometer.

Von Ernst Lau.

Für die Intensitätsverteilung von Emissionslinien gilt mit ausreichender Genauigkeit (1) in nicht zu großer Entfernung von der Linienmitte die aus dem Dopplereffekt nach der kinetischen Gastheorie berechnete Formel

$$I = e^{-\frac{(\delta\lambda)^2}{r}},$$

wobei I die Intensität für den Abstand $\delta\lambda$ von

der Linienmitte bedeutet und r eine vom Molekulargewicht und der Temperatur abhängige Konstante ist.

Für Absorptionslinien haben sich besonders bei astronomischen Messungen gewisse Unstimmigkeiten und Unklarheiten herausgestellt, auf die neuerdings Hulburt (2) hingewiesen hat. Im allgemeinen kann man sagen, daß gerade

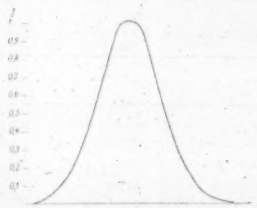


Fig. 1.

die starken Linien auf den Sternen experimentell viel zu breit gefunden worden sind. Durch eine einfache Betrachtung klärt sich diese Sachlage weitgehend auf. Man muß annehmen, daß bei der Absorption der Absorptionskoeffizient α proportional der Intensität I der Emission ist. Daraus ergibt sich ohne weiteres, daß die Intensitätskurve in Absorption nicht spiegelbildlich denselben Verlauf hat wie bei der Emission, da der Absorptionskoeffizient in der Gleichung für das durch eine absorbierende Schicht

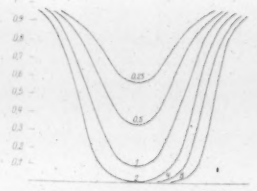


Fig. 2.

hindurchgehende Licht kein Proportionalitätsfaktor ist. Die Gleichung lautet bekanntlich (3)

$$\frac{I}{I_0} = 10^{-ad};$$

hier bedeutet I_0 das in die absorbierende Schicht von der Dicke d eintretende Licht, I das aus der Schicht heraustretende Licht und a der Absorptionskoeffizient.

Die Form der sich ergebenden Kurve der Intensitätsverteilung ist demnach außerordentlich von dem Maximalwert des Produktes ad abhängig. Dieselbe Linie bei derselben Temperatur und demselben Absorptionskoeffizienten ist, je nachdem wie dick die Schicht ist, ganz verschieden breit. Um diese Überlegungen anschaulich zu machen, sind in Fig. 1 und 2 einige berechnete Kurven gezeichnet.

Fig. 1 gibt die Intensitätsverteilung für Emissionslinien in beliebigem Maßstab wieder.

Fig. 2 gibt eine Anzahl Kurven von Absorptionslinien in gleichem Maßstab wieder.

Es sind gezeichnet Kurven, bei denen das Produkt $a \cdot d$ maximal $= 0{,}25;\ 0{,}5;\ 1;\ 2;\ 4;\ 8$ ist.

Das Ende der Absorptionskurve ist nicht gezeichnet, da es ohne Berücksichtigung der Resonanzkurve physikalisch unwichtig ist; in den Enden der Kurven überwiegt, wie neuerdings Minkowski (4) gezeigt hat, die Absorption infolge der Resonanzkurve. Dieses wirkt dahin, daß infolge des äußerst langsamen Abfalls der Resonanzkurve die Absorptionslinien fast beliebig breit sein können.

Dieses Resultat stimmt nun sehr gut mit einigen bisher unerklärten Messungen überein. Fabry und Buisson (5) haben gefunden, daß die stärkeren Absorptionslinien auf der Sonne breiter sind als die schwächeren. Wir geben ihre Tabelle wieder.

Intensität	Breite der Linien
1	0,07
2	0,085
3	0,10
4	0,115
5	0,13
6	0,14
8	0,16

Die schwachen Absorptionslinien haben ungefähr diejenige Breite wie die aus dem Dopplereffekt bei der Sonnentemperatur für die *Fe*-Linien berechnete Breite. Die größeren Breiten der stärkeren Linien erklären sich restlos aus unserer obigen Auffassung. Man hat sogar die Möglichkeit, aus ihrer Breite auf die relativen Absorptionskoeffizienten zu schließen und somit die Intensitätsverhältnisse in Absorption und Emission genauer zu vergleichen. Die Absorptionskoeffizienten der Linien von der Intensität 1 dürften sich zu denen der Intensität 8 wie 1 : 40 verhalten. Jedenfalls ist es unnötig, für die großen Breiten der astronomischen Linien immer besondere physikalische Effekte als Ursache anzunehmen.

Die im Verhältnis zur Rayleighschen Kurve so breite Kuppe der Absorptionslinien kann zu Meßschwierigkeiten führen, die bei Emissionslinien unmöglich wären. Burns und Meggers (6) haben mit Hilfe von Fabry-Pérot-Interfero-

metern die Sonnenlinien gemessen und dabei eine Rotverschiebung gefunden, deren Größe von der Intensität abhängt.

Wir haben ihre Resultate in einer graphischen Darstellung (vgl. Fig. 3) zusammengefaßt.

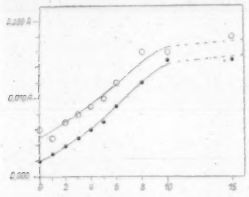


Fig. 3.

Die Ergebnisse von Burns und Meggers verdienten die größte Beachtung, wenn man sie als reell anzusehen hätte. Es würde die gesamte Theorie des Lichtes geändert werden müssen, wenn die Intensität der Linien irgend etwas mit der Wellenlänge zu tun hätte. Burns und Meggers haben in Anbetracht der Wichtigkeit der Erscheinung besonders darauf geachtet, ob zusammengehörige Multipletts denselben Effekt zeigen wie die anderen Linien; auch hierbei ergab sich dasselbe Resultat. Bei verschiedenen Expositionszeiten zeigte sich dasselbe Ergebnis. Ich habe gleichfalls Versuche mit Aufnahmen von Eisen-Wasserstoff- und Quecksilberemissionslinien bei verschiedenen Expositionszeiten gemacht und dabei die Versuche von Burns und Meggers bestätigt, daß keine einfache Abhängigkeit der gemessenen Werte von der Expositionszeit besteht: ganz schwache und stark überbelichtete Platten ergeben das gleiche, vermutlich richtigste Resultat bei der Ausmessung der Platten unter dem Mikroskop, dagegen gute kontrastreiche Platten (7) zeigen wegen der starken Kontrasterscheinungen sowohl auf der photographischen Platte wie im Auge die größten Fehler. Unter obigen neuen Gesichtspunkten klärt sich ihr Resultat auf. Zunächst ist zu bemerken, daß die Linienverschiebung z. B. bei allen Intensitätsklassen nur etwa 6—7 Proz. der Breite dieser Linien beträgt. Die Verschiebung ist ein konstanter Bruchteil der Linienbreite. Es liegt daher demnach nahe, hier einen Zusammenhang zu suchen. Auffallend ist nur, daß die Richtung der Verschiebung immer nach den längeren Wellen geht.

Dieses erklärt sich jedoch aus der Art der Messung. Bei Interferometermessungen ist die Wellenlänge nicht proportional dem Durchmesser der zu messenden Ringe, sondern zwei benachbarte Wellenlängen λ_1 und λ_2 hängen nach folgender Gleichung vom Durchmesser i_1 und i_2 der Ringdurchmesser ab:

$$\frac{\lambda_1}{\lambda_2} = \frac{1}{1 - \frac{i_1^2 - i_2^2}{8f^2}}.$$

In dieser Gleichung bedeutet f die Brennweite der zur Abbildung der Ringe verwendeten Linse. Eine Spektrallinie mit symmetrischer Intensitätsverteilung wird also nicht symmetrisch abgebildet, sondern erscheint nach der langwelligeren Seite auseinandergezogen. Haben nun die Linien, wie es bei den Absorptionslinien der Fall ist, eine breite Kuppe, so wird dann, wenn nicht photometriert wird und nicht die ganze Kurve sorgfältig berücksichtigt wird, die Wellenlänge zu groß gemessen werden, und zwar ist dieser Meßfehler um so größer, je breiter die Linie ist. Um diese Verhältnisse deutlicher zu machen, sind in Fig. 4 die Verhältnisse schematisch dargestellt. In dieser Figur bedeutet die durchgezogene Linie die Intensitätskurve des durch einen Pérot-Fabry-Etalon erzeugten Interferenzbildes einer Spektrallinie in Emission; die gestrichelte Kurve bedeutet eine Intensitätskurve derselben Spektrallinie, jedoch als Absorptionslinie mit breiter Kuppe. Die letzte Kurve ist der besseren Deutlichkeit wegen gleichsinnig in die andere hineingezeichnet worden. Man sieht aus der Figur, daß die scheinbaren Abstände der Linienmitten bei den gestrichelten Kurven enger zusammenliegen als bei den schärferen Emissionslinien. Es erklären sich somit restlos die Ergebnisse von Burns und Meggers, und zwar sind ihre Resultate in dem Sinne zu deuten, daß keine Rotverschiebung der Sonnenlinien vorhanden ist, sondern daß ganz im Sinne von Fabry und Buisson die intensiveren Linien breiter sind als die schwächeren. Auf den guten Reproduktionen, die die Arbeit von Burns und Meggers enthält, ist die größere Breite der intensiveren Sonnenlinien unmittelbar zu erkennen.

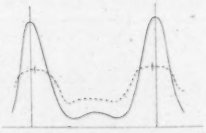


Fig. 4.

Die früheren Messungen von St. John, der mit einem großen Gitter die Rotverschiebungen untersuchte, würden durch unsere Auffassung von der Arbeit von Burns und Meggers bestätigt sein, es ist also „zufolge der Beobachtungen (8) kein Anzeichen für Verschiebungen in

der Richtung der langen Wellenlängen von der Größenordnung 0,008 Å-E. zu entnehmen". Die Auflösung der Sonnenlinien durch das Gitter ist vollständig ausreichend, um einen derartigen Effekt beurteilen zu können. Wenn St. John (9) bei späteren Messungen mit dem Interferometer ähnliche Resultate besonders auch bezüglich der Intensitätsabhängigkeit wie neuerdings Burns und Meggers gefunden haben, so dürfte dies Ergebnis ähnlich wie das ausführlich diskutierte von Burns und Meggers zu erklären sein.

Literaturnachweis.

1) P. P. Koch, Ann. d. Phys. **42**, 1, 1913; Gehrcke u. Lau, Ann. d. Phys. **74**, 574, 1924; Hansen, Ann. d. Phys. **78**, 558, 1925.

2) E. O. Hulburt, Journ. Franklin Inst. **201**, Nr. 6, 777—798, 1926.

3) Landolt-Börnstein, 1923, S. 893.

4) R. Minkowski, Zeitschr. f. Phys. **36**, 839, 1926.

5) M. Fabry et H. Buisson, Astrophys. Journ. 31, 116, 1910.

6) Publications of the Allegheny Observatory of the University of Pittsburgh, Vol VI, Nr. 7, 1926.

7) Gehrcke u. Lau, Zeitschr. f. Sinnesphysiol. **53**, 1, 1921.

8) Glaser, Jahrb. d. Radioaktiv. **20**, 330, 1923. Wie weit die neueren Messungen der Rotverschiebung an den schwachen und sehr breiten (etwa 20 ÅE.) Linien des Sirius und seines Begleiters mit den Messungen an Sonnenlinien konkurrieren können, soll hier nicht untersucht werden.

9) St. John u. Babcock, Astroph. Journ. **50**, 32 bis 42, 1924.

(Eingegangen 26. September 1926.)

BESPRECHUNGEN.

John Eggert, Lehrbuch der physikalischen Chemie in elementarer Darstellung. X u. 538 Seiten. 111 Abb. Groß-Oktav. Leipzig, S. Hirzel. 1926. M. 24.—, geb. M. 26.—.

Die Zahl der mit ausdrücklich pädagogischer Einstellung geschriebenen Darstellungen der physikalischen Chemie ist mit dem vorliegenden neuen Buche von Eggert um ein Exemplar vermehrt worden, das für viele Fälle als sehr empfehlenswert gelten muß. Bezeichnend ist das Bestreben des Verf. sowohl die Ergebnisse der klassischen physikalischen Chemie zu schildern, als auch den Erkenntnissen gerecht zu werden, welche für die neuere Zeit besonders kennzeichnend sind — ohne Bevorzugung eines dieser beiden Gebiete. —

Die Darstellung geht meistens direkt von dem knapp formulierten Tatbestand aus, um darauf aufbauend dann die theoretischen Ansichten und Formeln zu entwickeln. Hierbei sind mathematische Entwicklungen vermieden. Was dem Leser von den Theorien geboten wird, sind die gedanklichen Grundlagen und die fertigen Formeln. Am Schlusse jedes Abschnittes ist Literatur zusammengestellt, wo die Gegenstände des betreffenden Teiles genauer behandelt sind. Für den Anfänger, der das Buch ohne die Möglichkeit häufigerer sachkundiger Beratung zum Selbststudium benützen will, wären vielleicht die kurzen Hinweise im Text zu vermehren, wo einzelne der angeführten ausführlicheren oder spezielleren Werke für die betreffende Frage als besonders maßgebend gelten müssen. Ein Lehrbuch soll eine auswählende kritische Führung hierin nicht scheuen, da den Anfänger vor der gewaltigen Menge der angesammelten Literatur verständlicher Weise ein Gefühl der Hilflosigkeit überkommen kann. Unbedingt zu begrüßen ist die Einschaltung von Aufgaben, welche dem Leser eine selbständige Prüfung ermöglichen, wieweit er den dargebotenen Stoff beherrscht. —

Die Einteilung des Stoffes weicht in mancher Beziehung von der üblichen ab. In dem einleitenden Abschnitt A ist z. B. eine Auseinandersetzung der Quantentheorie neben diejenige über Thermodynamik und über die kinetische Theorie der Materie gestellt. Der dann folgende Hauptteil B (Lehre von den Stoffen) bringt unter „I. Die Atome" eine vom periodischen System und der Atomistik der Elektrizität ausgehende Darstellung der neueren Ergebnisse, wie sie etwa durch die Worte: Röntgenspektren, Rutherford-Bohrsches Atommodell, Kernphysik bezeichnet werden. Logischerweise folgen: II. Die Moleküle. Hier wird die grundlegende Arbeit der chemischen Strukturforschung zunächst eindrucksvoll dargetan, die Begriffe der Stereochemie, der Koordinationslehre finden ausführliche Besprechung, während die tatsächlich ja erst in wenigen Punkten übersichtliche Frage, wie die Eigenschaften der Atome in den Molekülen zur Geltung kommen, nur kurz für einige Beispiele behandelt wird. Platz finden könnte in diesem Teil vielleicht eine kurze Darstellung, wieso es möglich ist, Moleküle auf ihre elektrischen Eigenschaften zu untersuchen und zu ordnen: in solche, die im ganzen mit freier Ladung versehen sind (Ionen) und andere, die im ganzen neutral sind und welche wieder in die nach Debye erkennbaren Klassen verschiedener Symmetrie der Ladungsanordnung (Dipole oder nicht) zerfallen. In Teil III dieses Hauptteils wird unter dem Titel: Die Aggregationen ein sehr umfangreiches Gebiet knapp zusammengefaßt. Einstoff-, Zweistoff-, Mehrstoffsysteme, schließlich Phasengrenzflächen bilden die Überschriften der einzelnen Kapitel, welche Kristallbau, Zustandsgleichung, binäre Mischungen, verdünnte Lösungen und Grundzüge der Kolloidchemie, sowie der Phasenregel enthalten.

Der dritte Hauptteil C bespricht die Lehre von den chemischen Vorgängen, die mit dem M. W.-Gesetz (I) eingeleitet wird, wofür zunächst Gasreaktionen und heterogene Reaktionen als Beispiel erscheinen. Die Thermochemie (II) gliedert sich in die Besprechung der drei Hauptsätze und bringt noch die neuerdings wichtige Ermittlung der Affinitäten von Elementarvorgängen aus optischen Daten, Elektronenstoßversuchen usw. Wesentlich ausführlicher als in manchen anderen neueren Lehrbüchern ist die Elektrochemie (III) behandelt. Nach Darstellung der grundlegenden Vorgänge und Gesetze der Elektrolyse wird das Leitvermögen der Elektrolyte ausführlich besprochen. Hier und auch späterhin wird der Versuch gemacht, der neueren elektrostatischen Ionentheorie

gerecht zu werden. So sehr sich die wissenschaftliche Rolle dieser Ansichten in den letzten Jahren gefestigt hat, so sehr schwanken noch die Meinungen, in welcher Weise und in welchem Umfang die neuere Theorie in elementaren Darstellungen zu behandeln ist. Verf. bemüht sich offenbar einerseits, den Kern der älteren Ansichten, der heute noch nichts von seinem Werte verloren hat, hervorzuheben, andererseits aber auch die Grenzen der älteren Betrachtungsweise, gründlich zu erörtern. So arbeitet er in besonderen Abschnitten die quantitativen Unterschiede im Verhalten der schwachen und der starken Elektrolyte klar heraus. — Die Stromerzeugung in galvanischen Elementen schließt die eigentliche Elektrochemie ab. Es folgt ein Abschnitt über die elektrischen Eigenschaften kolloider Systeme. In dem IV. Abschnitt — Chemische Kinetik — wäre vielleicht ein Hinweis auf die wichtige Anwendung der neueren Ionentheorie nützlich gewesen, wodurch Brønsted eine Reihe von Schwierigkeiten in der Kinetik von Ionenreaktionen klären konnte. — Im letzten Abschnitt (V) wird die Photochemie behandelt. Auf eine ausführliche Darstellung der Gesetze der Lichtabsorption folgen die photophysikalischen Erscheinungen (Photoelektronen, Resonanzstrahlung; Fluoreszenz, Phosphoreszenz, Phototropie) und dann die eigentlich photochemischen Vorgänge. Für deren Deutung wird das Ausbeutepostulat Einsteins an die Spitze gestellt, während die Analyse einer größeren Zahl von Beispielen die Mannigfaltigkeit der bekannten photochemischen Reaktionen deutlich vor Auge führt. Die Chemilumineszenz bildet den Gegenstand des letzten Abschnitts. —

Die Ausführungen sind für die Benutzung des Buches sehr verständnisvoll redigiert. Hierzu ist die reichliche Ausnützung des vom Druckspiegel freien Randes zu rechnen, wo Stichworte in ziemlich dichter Folge den Inhalt anzeigen und sehr zahlreiche Verweise auf andere Stellen den aufmerksamen Leser auf Zusammenhänge führen, welche ohne diese Maßregel zweifellos nicht so leicht aus dem Text zu entnehmen wären. Die äußere Ausstattung des Buches ist solide und gefällig. Der Kreis der Schaffenden und Lernenden, die sich eine genauere Kenntnis der physikalischen Chemie aneignen müssen, wächst noch immer. Das Eggertsche Buch wird zweifellos zahlreiche Leser befriedigen, die in das vielseitige Material in pädagogisch geschickter Weise eingeführt werden wollen und es ist daher wohl anzunehmen, daß sich das Buch einen dauernden Platz in der Literatur erringen wird. —

L. Ebert.

H. Kayser, Tabelle der Hauptlinien der Linienspektren aller Elemente. Gr. 8°. VI und 198 S. Berlin, Julius Springer. 1926. Geb. M. 24.—.

Der Altmeister der Spektroskopie unterwarf die im 6. Band seines Handbuchs befindliche Tabelle der Linienspektren aller Elemente einer Neubearbeitung und hat damit jedem, der überhaupt mit Spektren zu arbeiten hat, ein Geschenk von außerordentlichem Wert gemacht. Die nach absteigenden Wellenlängen geordnete Tabelle reicht nun von 90850 ÅE. bis herab zu 124 ÅE. Welch ungeheure Arbeit in dieser Tabelle steckt, geht aus einer im Vorwort enthaltenen Bemerkung hervor, daß jede Wellenlänge das Ergebnis einer kritischen Durchsicht aller Messungen darstellt. Entsprechend unserer heutigen Kenntnis über die Träger der Spektren sind diese bei den einzelnen Elementen in der üblichen Weise unterschieden (z. B. *Al* II = Spektrum von Al^+). Die angegebene Stellenzahl ist bei jeder Linie so bemessen, daß die letzte Dezimale noch um ± 3 unsicher ist. Die Intensität ist wie in der alten Tabelle für Bogen, Funke und Geißlerrohr angegeben, wobei aber das Summarische dieser Angaben ausdrücklich betont wird.

In den „schwierigen" Spektralgebieten (über 10000 und unter 2000 ÅE.) ist der Beobachter angeführt. Um bei der raschen Entwicklung unserer Kenntnis der Spektren die Tabellen auf dem laufenden halten zu können, ist der Druck auf Schreibpapier erfolgt und genügend Platz zu Nachträgen gelassen. Joos.

Ergänzungen zum Vorlesungsverzeichnis für das Wintersemester 1926/27.

Universität Hamburg. Möller: Angewandte Elektrizitätslehre, 2; Übungen, 1; Elektrotechnisches und Hochfrequenzpraktikum, 5; Allgemeine Maschinenlehre, 1. — Estermann: Über das Atom, 2. — (Die Vorlesung Koch, Experimentalphysik, wird nicht 3-, sondern 4stündig gelesen.)

Landwirtschaftliche Hochschule Hohenheim-Stuttgart. Wigand: Experimentalphysik einschl. Meteorologie und Klimatologie I: Mechanik, Wärme, Akustik, Molekularphysik, 4; Physikalische Übungen, 2.

Technische Hochschule Stuttgart. Wigand: Meteorologie, 2.

Universität Breslau. Noether: Theoretische Elektrizitätslehre, 2; Mathematisch-physikalisches Seminar (kinetische Gastheorie und Wahrscheinlichkeitsrechnung), 2.

Berichtigung

zu der Arbeit R. Bass, Physik. Zeitschr. **27**, 74, 1926. Die Stellen S. 75, rechts Z. 17 v. u. „und synchronisiert", Z. 6 v. u. „noch einmal", S. 77 rechts Z. 7—8 „dagegen hat" sind zu streichen. Ebenda Z. 11 soll es statt „deshalb" „dabei" heißen.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: An der Universität Berlin Dr. Heinz Hopff für Mathematik.

Ernannt: Der Dozent für Braunkohlentechnik an der Technischen Hochschule Aachen Bergwerksdirektor Dr. Julius Hollstein zum Honorarprofessor an derselben Hochschule, Dr. I. D. Mc. Beath Ross zum Professor für physikalische Chemie am University College in Dundee, Dr. David Bain zum Dozenten für Technische Chemie an der Universität Edinburgh, der ord. Professor für Technologie des Petroleums und der Naturgase an der Technischen Hochschule Lwow Dr. Stanislaus von Pilat zum Generaldirektor der Staatlichen polnischen Naphthaanstalten.

Verliehen: Dem Herausgeber der Chemiker-Zeitung Dr. Walther Roth der Titel Professor, dem a. o. Professor der kosmischen Physik an der Universität Wien Dr. Viktor Conrad, Herausgeber von Gerlands Beiträgen zur Geophysik, Titel als ord. Professor ebenda.

Gestorben: Der frühere Professor der Chemie an der Technischen Hochschule Braunschweig Geheimer Hofrat Dr. Richard Meyer.

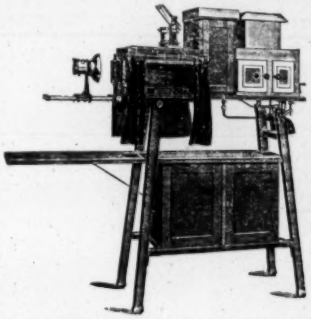
Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. F. Harms in Würzburg. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.

Max Kohl A.G. Chemnitz 4

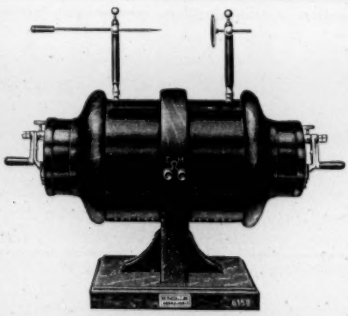
Physikalische Apparate

Funken-Induktoren
Ölluftpumpen
Experimentier-Schalttafeln
Projektions-Apparate
Laboratorienmöbel
in gediegener Ausführung.

Weltausstellung Brüssel: 4 Große Preise;
Turin: 2 Große Preise; Dresden: Großer Preis.



Kohls Megadiaskop. Projektions-Apparat für alle im Unterricht gebräuchlichen Projektionsarten, z. B. für durchfallendes Licht, für auffallendes Licht, für Mikroprojektion, Spektral-, Polarisations-Interferenzerscheinungen usw.



Funkeninduktoren

bis 150 cm Funkenlänge

FR. KLINGELFUSS & Co., BASEL
(Schweiz)

Eingegangene Bücher.

Ferner:

Astronomischer Kalender für 1927. Herausgegeben von der Universitäts-Sternwarte zu Wien. 46. Jhrg. 8°. 134 S. Wien, Carl Gerold's Sohn. Geb. M. 6.—.

Bongards, H., Feuchtigkeitsmessung. 8°. VII u. 322 S. Mit 126 Textabb. u. 2 Tafeln. München, R. Oldenbourg. 1926. M. 17.—, geb. M. 19.—.

Buchholz, H., I. Das Problem der Kontinuität. II. Die Unmöglichkeit absoluter metrischer Präzision. (Neue psychologische Studien. III. Bd. 1. H.) 8°. 133 S. München, C. H. Beck'sche Verlagsbuchhandlung. 1927. M. 7.50.

Duhem, P., Thermodynamique et Chimie. 8°. VI u. 651 S. Paris, Libr. Scient. J. Hermann. 1926. Franz. Fr. 70.—.

Ebert, H., Anleitung zum Glasblasen. Herausgeg. v. F. Hauser. 6., umgearb. Aufl. 8°. XII. u. 122 S. Mit 79 Textfig. Leipzig, J. A. Barth. 1926. M. 6.—, geb. M. 7.50.

Elektrizitäts-Verwertung. Zeitschrift für Werbung und Verkauf. Herausgegeben im Auftrag der Elektrowirtschaft von A. Burri u. H. Günther. Jährlich 6 Hefte. Stuttgart, Franckh'sche Verlagshandlung. M. 9.—.

Elektro-Kalender 1927. 64 Blatt auf Kunstdruck, z. T. mehrfarbig. Stuttgart, Franckh'sche Verlagshandlung. M. 3.—.

Frost, W., Bacon und die Naturphilosophie. (Geschichte der Philosophie in Einzeldarstellungen Band 20.) 8°. 504 S. München, E. Reinhardt. 1927. M. 10.—.

Günther, H., u. **H. Kröncke**, Meßtechnik für Radioamateure (Franckh's „Radio für Alle"-Bücher). 8°. 219 S. Mit 128 Abb. im Text. Stuttgart, Franckh'sche Verlagshandlung. 1926. M. 4.—, geb. M. 6.50.

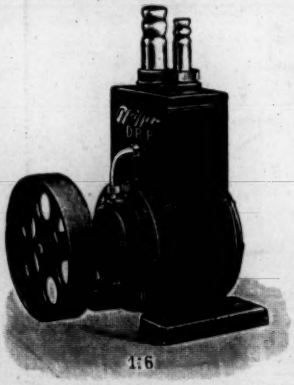
Kolthoff, J. M., Der Gebrauch von Farbenindikatoren. 3. Aufl. 8°. XI u. 288 S. Mit 25 Textabb. und einer Tafel. Berlin, J. Springer 1926. M. 12.—, geb. M. 13.20.

Pfeiffer's

Rot. Zylinder-Ölluftpumpe

D. R. P. **aus Eisen** D. R. P.

6 cbm/St. — 0,1 mm Hg. — 1,5 Atm.
Kein Ölrückschlag – Kräftige Bauart



wird in bewährter Ausführung seit 3 Jahren zu gleichbleibenden Preisen geliefert.

Pumpe mit Riemenscheibe . . . . . RM. **195.**–

Pumpe mit Motor, Riemenantrieb, Flachriemen, Anlasser, Steckdose, auf Holzplatte montiert (für Wechselstrom mit automatischer Einschaltung des Motors) . . . . . RM. **420.**–

Pumpe mit Motor (Langsamläufer) direkt gekuppelt, Anlasser, Steckdose, auf eiserner Grundplatte montiert für Gleich- und Drehstrom RM. **532.**–

Hochvacuum-Pumpen D. R. P. mit Saugleistungen bis 100 cbm / St. und Vacua bis $^1/_{1\,000\,000}$ mm Hg.

Prospekt Nr. 1300b.

Arthur Pfeiffer
Wetzlar 8

E. LEYBOLD'S NACHFOLGER A.-G.
Köln a. Rhein, Brüderstr. 7 · **Berlin NW 7,** Dorotheenstr. 53, II

Diffusionsluftpumpen

aus Stahl

nach Prof. Dr. GAEDE

D. R. P.

Für den Anzeigenteil verantwortlich S. Hirzel in Leipzig. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.